Synthese und Eigenschaften von Dichinocyclobutenen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Sigrid Hauff
aus Stuttgart

1975

1974

75 55

Synthese und Eigenschaften von Dichinocyclobutenen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

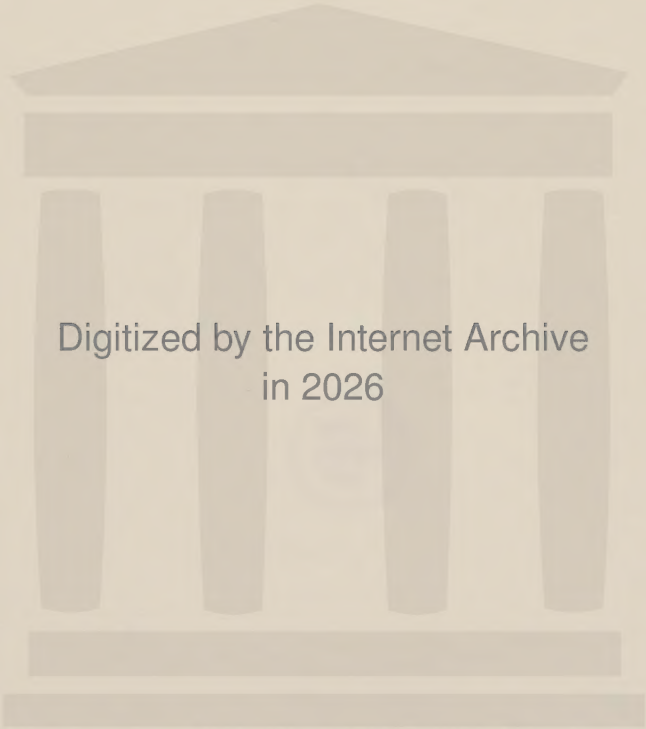
vorgelegt von
Sigrid Hauff
aus Stuttgart

1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1974

Dekan:	Prof. Dr. E. Lindner
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Rieker
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0051

den Leuten aus der Alfredstraße

Herrn Prof. Dr. Anton Rieker danke ich herzlich für die gute Betreuung.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II.	DIPHENYLDICHINOCYCLOBUTENE	4
	1. Diphenyldichinocyclobuten 3a	4
	a. Synthese	4
	b. ^{13}C-NMR-spektroskopische Ergebnisse	6
	c. Versuche zu Vergleichssynthesen	9
	α. ausgehend von einem Bis-Chinonmethid	9
	β. ausgehend von einem Acetylenphenol	12
	d. Röntgenstrukturanalyse	20
	e. Polarographie und ESR-Messungen an der Verbindung 3a	23
	f. Reaktionen des Diphenyldichinocyclobutens 3a	28
	α. Addition von Alkoholen	28
	β. Furanbildung	32
	γ. Pyrrolbildung	37
	δ. Reaktion mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefel	42
	ε. Reaktion mit Selen	46
	ξ. Addition von Dichlorphenylphosphin	47
	g. Vergleichssynthesen für die unter II.f. beschriebenen heterocyclischen Verbindungen	50
	α. Furan 4 6	50
	β. Thiolen 5 6	51
	2. Di-(p-Bromphenyl)-dichinocyclobuten 3b	54
	a. Darstellung und Eigenschaften	54
	b. Reaktionen	57

Seite

III. ALLEN-ÄTHER 61

IV. DISKUSSION DER ERGEBNISSE 69

V. ZUSAMMENFASSUNG 77

VI. EXPERIMENTELLER TEIL 81

1. Vorbemerkungen 81

2. 2.6-Di-tert.-butyl-4-alkinyl-4-hydroxy-cyclohexadienone-2.5 (Chinole) 13 82

3. 2.6-Di-tert.-butyl-4-alkinyl-phenole 14 86

4. 1-Oxo-2.6-di-tert.-butyl-4-hydroxy-4-(dimethylaminopropinyl)-cyclohexen-(5) 82 87

5. 2.6-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-4-(dimethyl-aminopropinyl)-cyclohexanon 84 88

6. Viergliedrige Ringsysteme 88

7. Heterocyclische Derivate von 3a und 3b 93

8. Allenäther 85a 99

9. Sonstiges 100

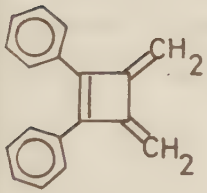
10. IR-Spektren 105

VII. LITERATURVERZEICHNIS 107

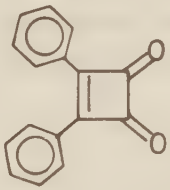
Lebenslauf 113

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

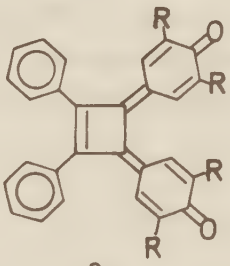
Bei der Suche nach einer Cyclobutadiensynthese gelang es Blomquist und Meinwald 1959[1], das Diphenyldimethylencyclobuten 1 darzustellen. Zwei Jahre später[2] folgte dann das Diphenylcyclobutadienchinon 2[+]. Beide Verbindungen können als Stammkörper des Dichinocyclobutens 3a aufgefasst werden, das im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert wurde.



1



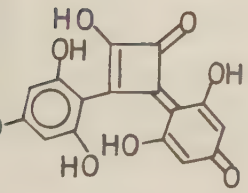
2



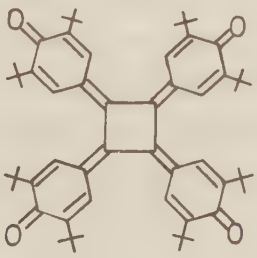
3a

R = tert. Butyl

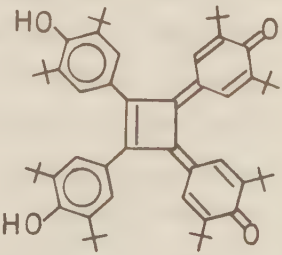
Andere Vierringsysteme mit chinoiden Resten gibt es bis jetzt noch wenige: 1965 stellten Treibs und Mitarbeiter[3] einen rotvioletten Farbstoff der mutmaßlichen Struktur 4 dar. 1971 berichteten



4



5

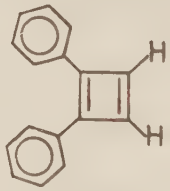


6

[+] Die Bezeichnung "Cyclobutadienchinon" erscheint insofern etwas problematisch, als das Cyclobutadien keine aromatische Verbindung darstellt[5]. Formal gesehen steht aber das Cyclobutendion zum Cyclobutadien im gleichen Verhältnis wie o-Chinon zum Benzol.

Koster und West[4] über das Tetrachinocyclobutan 5, das sie in das Dichinocyclobuten 6 umzuwandeln trachteten. Über entsprechende Ergebnisse ist bisher nichts bekannt geworden. Da überdies keine NMR-Daten mitgeteilt worden sind, ist die Struktur von 5 selbst auch noch nicht schlüssig bewiesen. Eigene Versuche, Verbindung 5 nach der angegebenen Vorschrift[4] darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Allen genannten Verbindungen gemeinsam ist die formale Verwandtschaft zum instabilen Diphenylcyclobutadien 7, weil jeder Vierring ausschließlich aus sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, die jeweils noch zusätzlich ein $2p_z$-Elektron tragen.



7

Infolge des ausgedehnteren konjugierten Systems bei 3a ist zu erwarten, daß dieser Verbindungstyp eine beträchtlich größere Delokalisierungsenergie besitzt und demzufolge stabiler sein wird als 1 (DE = 6.07 β) und 2 (DE = 6.03 β)[6]. Andererseits wird diese Stabilität sicher etwas gemindert werden durch die sperrigen chinoiden Reste, die eine Deformation des Vierrings bewirken können.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Beweis für die angenommene Struktur 3a[7] erbracht werden. Als weiteres Ziel wurde

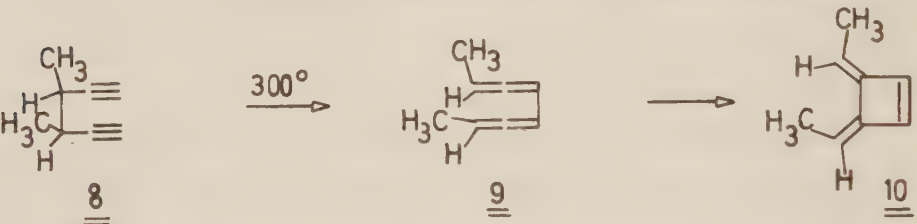
der Ersatz der Phenylringe in 3a durch andere Reste angestrebt, um auf diese Weise Substituenteneinflüsse an gespannten Ringsystemen studieren zu können. Die Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sollte dann die Frage beantworten, ob die Verwandtschaft zum Cyclobutadiensystem mehr als nur rein formaler Natur ist.

II. DIPHENYLDICHINOCYCLOBUTENE

1. Diphenyldichinocyclobuten 3a [+)]

a. Synthese

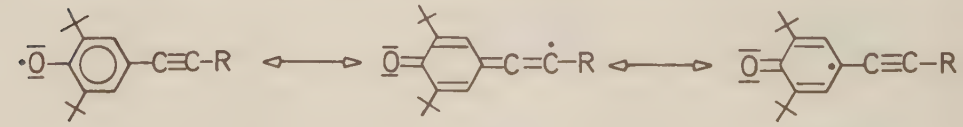
1967 berichteten Huntsman und Mitarbeiter[8)] über die thermische Umlagerung von 3.4-Dimethyl-hexadiin-(1.5) (8) zur Exomethylen-cyclobuten-Verbindung 10:



8 9 10

Nach Woodward und Hoffmann[9)] handelt es sich hierbei um eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung zum Bis-allen 9, der ein konrotatorischer elektrocyclischer Ringschluß folgt. Solche Cyclisierungsreaktionen sind auch bei anderen Bis-allenen beobachtet worden[10,11,12)]. Dies führte zu folgenden Überlegungen:

Bei Phenoxyradikalen 11, die in para-Stellung acetylenische Reste tragen, wurde mit Hilfe der ESR-Spektroskopie gefunden[13)], daß an den acetylenischen Kohlenstoffatomen endliche Spindichten vorhanden sind. Dies rechtfertigt die Annahme, daß am Grundzustand der Radikale auch die mesomere Grenzstruktur B beteiligt

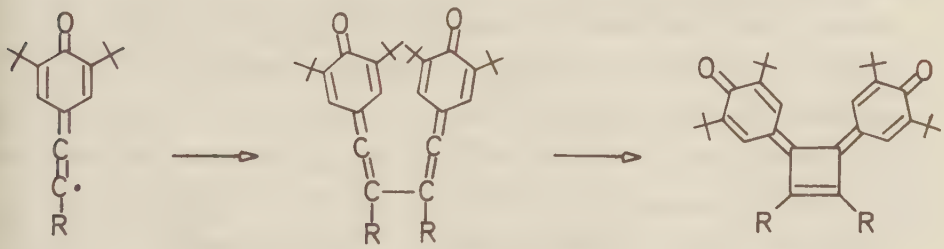


A B C

11

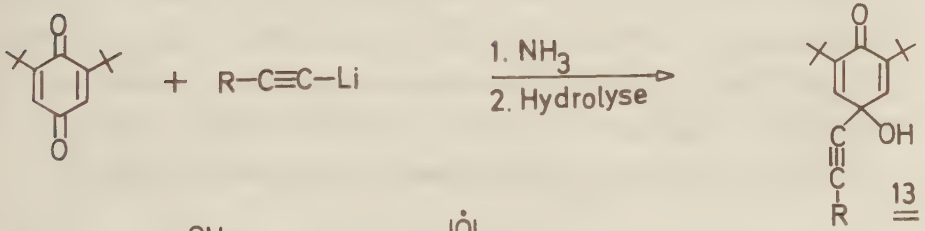
+) systematischer Name: 1.2-Diphenyl-3.4-bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-cyclobuten

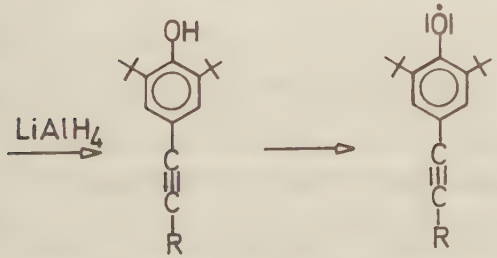
ist. Eine Dimerisierung könnte somit aus dieser Struktur heraus erfolgen und ein Bisallen ergeben, welches - analog zur Bildung von 10 - thermisch zum Cyclobuten 3 weiterreagieren sollte.



11 12 a: R=Phenyl 3

Die Radikale 11 lassen sich nach folgendem Schema darstellen:





a: R = C_6H_5
b: p-Br-C_6H_4
c: CH_2-$N(CH_3)_2$
d: CH_3
e: $C(CH_3)_3$
f: CH_2-CH_2-CH_3

Für R = Phenyl konnte Chinol 13a in ca. 50 %iger Ausbeute gewon-

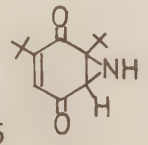
nen werden[+]. Es wurde mit $LiAlH_4$ zum Phenol 14a reduziert. Die Oxidation von 14a mit alkalischem $K_3Fe(CN)_6$ ergab eine rote Radikallösung, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels eine orangefarbene kristalline Verbindung isoliert werden konnte. Ihre spektroskopischen Eigenschaften sind tatsächlich mit der Struktur des Diphenyl-dichinocyclobutens 3a im Einklang. Demnach ist die Dimerisierung des Radikals 11a - wie oben postuliert - aus der mesomeren Grenzformel B heraus zum Bis-allen 12a erfolgt, welches dann im thermisch erlaubten konrotatorischen Prozess erstaunlicherweise bereits bei Zimmertemperatur zu 3a weiterreagiert hat.

b. ^{13}C-NMR-spektroskopische Ergebnisse

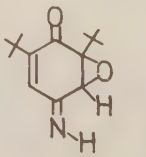
Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung 3a wurden von uns bereits früher beschrieben[7]. Daher soll hier nur das inzwischen aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum diskutiert werden. Insgesamt sollten 16 Signale - den 16 verschiedenen Kohlenstoffatomen im Molekül entsprechend - gefunden werden. Zunächst waren aber nur 15 Signale zu beobachten. Erst während einer

---

[+]Neben Chinol 13a wurde bei allen Ansätzen eine zweite kristalline Substanz isoliert, deren Dünnschichtchromatogramm und NMR-Spektrum offenbaren, daß es sich um eine Art Mischkristall aus 13a und einer unbekannten Komponente im Verhältnis 1:1 handeln muß. Letztere lagert sich bei der Abtrennung auf der Säule um und ergibt eine farblose Verbindung, deren spektroskopische Daten sowohl mit der Struktur des Aziridins 15 als auch mit derjenigen des isomeren Epoxids 16 verträglich sind (Näheres siehe exp. Teil, S. 82).

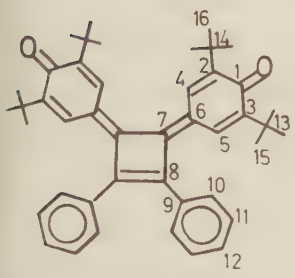


15



16

Messreihe mit steigenden Mengen Tris-[1.1.1.2.2.3.3-hepta-fluor-7.7-dimethyloctandionato-(4.6)]-europium wanderte das vermisste Signal aus dem bei 129.1 ppm gelegenen Peak heraus. Die Zuordnung wurde versuchsweise wie folgt getroffen (ppm-Werte bezogen auf TMS):

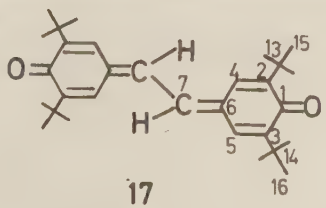


3a

	3a	17
C_1	186.5	183.7
$C_{2,3}$	148.6;148.1	150.1;149.8
$C_{4,5}$	128.8;129.1	134.2;133.4
C_6	119.8	136.1
C_7	152.4	124.4
C_8	158.0	
C_9	130.9	
$C_{10,11,12}$	128.5;129.1;130.1	
$C_{13,14}$	35.5; 35.7	35.8; 35.4
$C_{15,16}$	29.4; 29.7	29.6

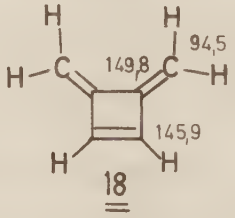
Tabelle 1: ^{13}C-chemische Verschiebungen von 3a und 17

Die protonentragenden Kohlenstoffatome konnten durch Off-resonance-Messungen festgelegt werden. Problematisch war die Zuordnung der vier C-Atome 6, 7, 8 und 9, da sie durchweg sp^2-hybridisiert sind und keine Wasserstoffatome tragen. Verschiebungseffekte mit einem Lanthaniden-Shift-Reagens (siehe oben) erwiesen sich als sehr klein und nicht interpretierbar. Mit Hilfe des Inkrementsystems von Savitsky und Namikawa[14)]



17

und durch Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Daten des unsubstituierten Dimethylencyclobutens 18[15] konnte C_7 dem Signal bei 152.4 ppm und C_8 dem bei 158.0 ppm zugeordnet werden. Da quartäre aromatische C-Atome normalerweise bei tieferem Feld als 128.7 ppm (Benzol) absorbieren, wurde der Peak bei 130.9 ppm dem C-Atom 9 zugeordnet. Damit verblieb für C_6 das Signal bei 119.8 ppm.



18

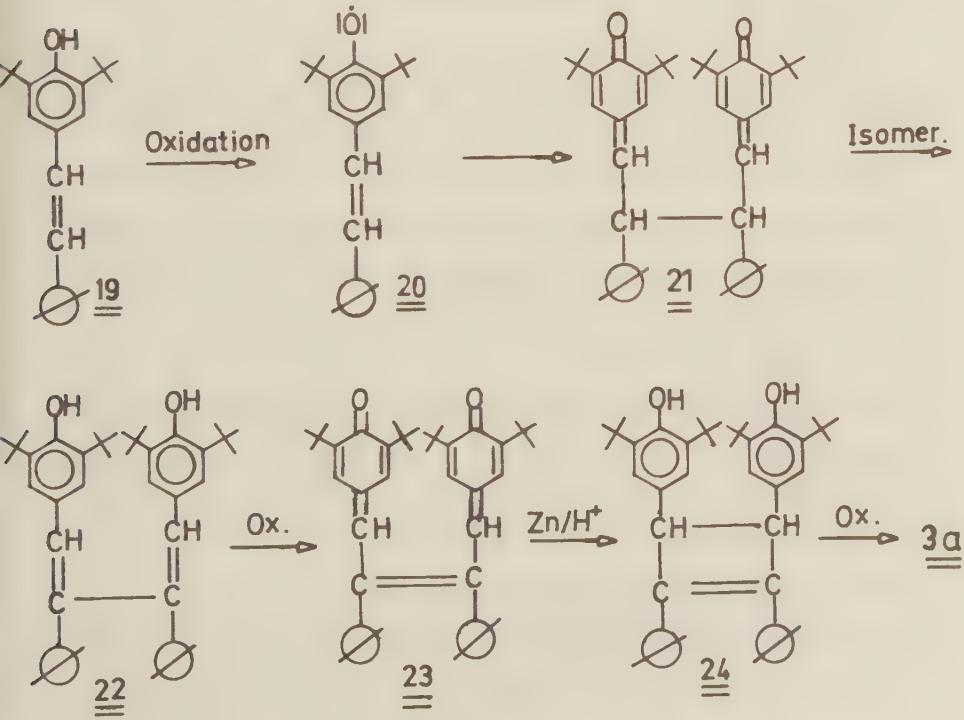
Im Vergleich zum Signal des entsprechenden C-Atoms 6 der Verbindung 17 (Tab. 1) ist es damit um 16.3 ppm nach höherem Feld verschoben. Für diesen Effekt ist der Cyclobutenring verantwortlich: Während nämlich in 18 das C-Atom 1 bei 94.5 ppm absorbiert, liegt das Signal des vergleichbaren Kohlenstoffatoms im Isobutylen bei 109.8 ppm[16a], d.h. auch hier bewirkt der Cyclobutenring eine Hochfeldverschiebung von 15.3 ppm. Ersetzt man in 17 das Proton an C_7 durch einen Alkylrest und berücksichtigt obige Verschiebungsdifferenz, so ergibt sich nach Savitsky et al.[14] für das C-Atom 6 in 3a eine Verschiebung von 115.3 ppm, was mit dem experimentellen Wert gut übereinstimmt.

Eine endgültige Zuordnung der Signale wird sich erst mit Hilfe spezieller Methoden treffen lassen, beispielsweise durch ^{13}C- oder ^{12}C-Markierungen[17] oder durch Relaxationszeitmessungen[18]. Dessenungeachtet spricht das ^{13}C-NMR-Spektrum für die Struktur 3a.

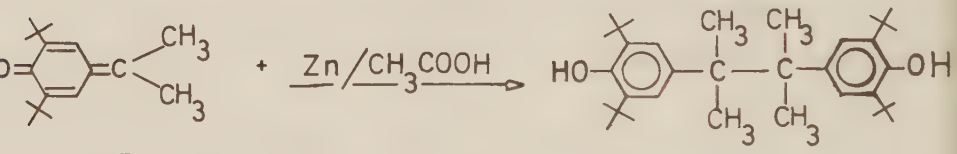
Insbesondere läßt das Fehlen allenischer Absorptionen die Strukturmöglichkeit des Bis-allens 12a ausschließen.

c. Versuche zu Vergleichssynthesen

α. Ein eindeutiger Beweis für Struktur 3a wäre eine unabhängige Vergleichssynthese gewesen. Die Substitution eines bereits vorliegenden Vierringsystems verbot sich deshalb, weil sich unmittelbar benachbarte chinoide Reste nicht ohne weiteres einführen lassen. Es wurde deshalb zunächst folgender Syntheseweg konzipiert:



Die Oxidation des Phenols 19 müsste zum Bis-chinonmethid 21 führen. Dieses sollte sich nach einer Vorschrift von Braun und Meier[19] an Al_2C_3 zum Bisphenol 22 isomerisieren lassen. Die Oxidation solcher Butadienphenole führt in der Regel zum durchkonjugierten System; im vorliegenden Fall müsste 23 entstehen[20]. Der letzte Schritt der geplanten Synthese stellt eine Dimerisierung unter reduzierenden Bedingungen dar, wie man sie zuerst beim Isopropenylchinonmethid 25 gefunden hat[21].



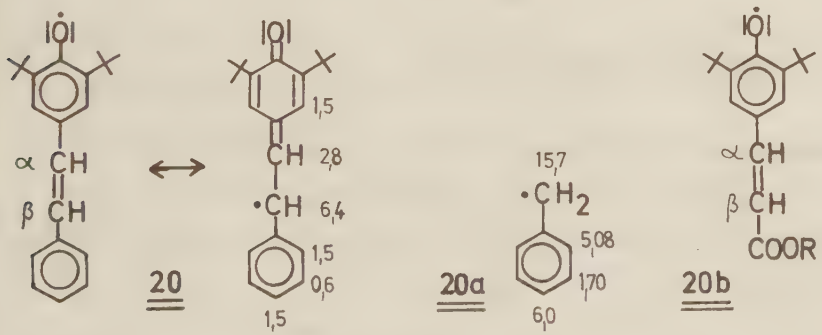
25

Das Bis-chinonmethid 21 wurde aus 19 nach Becker[22] dargestellt. Das Protonenspektrum dieser Verbindung zeigte, daß ein Gemisch verschiedener Konformerer vorliegt, was bis dahin übersehen worden war. Infolge der voluminösen Reste ist die freie Drehbarkeit um die mittlere C-C-Bindung offensichtlich eingeschränkt, eine Erscheinung, die man auch bei anderen substituierten Äthanen findet[23].

In diesem Zusammenhang wurde das Radikal 20 nochmals ESR-spektroskopisch untersucht. Becker[22] hatte ein 12-liniges Spektrum abgebildet und es durch "coupling of the unpaired electron with the benzylic hydrogen atom and the ortho and para hydrogen atoms of the phenyl substituent" erklärt.

In unserem - etwas besser aufgelösten - Spektrum erkennt man

insgesamt 34 Linien. Eine Simulation mit den folgenden vier Kopplungsparametern ergab die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum: a_1 (2 Protonen) = 0.6 G, a_2 (5 Protonen) = 1.5 G, a_3 (1 Proton) = 2.8 G und a_4 (1 Proton) = 6.4 G. Das würde bedeuten, daß im Rahmen der Messgenauigkeit die Kopplungen der meta-Protonen des Phenoxylrestes zusammenfallen mit denen der ortho- und para-Protonen des Phenylringes. Das ist aber nur dann möglich, wenn das β-C-Atom eine relativ große positive Spindichte trägt. In diesem Fall hätte man es mit einem Radikal vom Benzyltyp zu tun, wenn man vom Phenoxylteil des Moleküls absieht. Ordnet man versuchsweise den größten Kopplungsparameter von 6.4 G dem β-Proton zu, dann erhält man für das β-Kohlenstoffatom nach der Mc Connell-Gleichung (Q = 25 G) eine Spindichte von 0.25. Das ist etwa 40% der Spindichte am vergleichbaren Kohlenstoffatom des Benzylradikals 20a (0.63)[24].



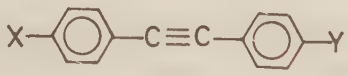
20 20a 20b

Entsprechend müssen auch die übrigen Kopplungen bzw. Spindichten im Phenylring von 20 etwa 0.4 mal kleiner sein als in 20a. Diese Überlegung führt zu einem Kopplungsparameter von

2.0-2.4 G für die ortho- und para-Protonen und von 0.7 G für die beiden meta-Protonen, was in Anbetracht der groben Näherung als gut zu bezeichnen ist. Außerdem läßt sich damit der letzte Parameter von 2.8 G dem α-Proton zuordnen. Bisher schrieb man bei vergleichbaren Phenoxyradikalen des Typs 20b den größeren Kopplungsparameter dem α- und den kleineren dem β-Proton zu, ohne dies allerdings beweisen zu können[25]. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen scheint gerade die umgekehrte Zuordnung richtig zu sein.

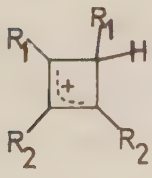
Da im weiteren Verlauf dieser Vergleichssynthese bereits der Versuch scheiterte, das Bis-chinonmethid 21 an Al_2O_3 zum Bisphenol 22 zu isomerisieren, wurde dieser Syntheseweg aufgegeben.

β. Eine andere Möglichkeit, Cyclobutenderivate darzustellen, wurde von Van der Hout-Lodder und Mitarbeiter[26] aufgezeigt. Diese Autoren hatten unsymmetrisch substituierte Acetylene des Typs

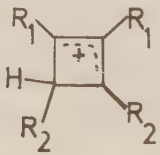


X = H, OCH_3
Y = OCH_3, CH_3

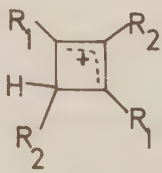
mit konzentrierten Säuren behandelt und dabei Cyclobutenylkationen erhalten. Bei diesen Cyclisierungsreaktionen können im Prinzip vier isomere Kationen A - D gebildet werden, nämlich zwei cis- und zwei transverknüpfte.



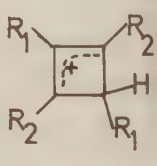
A



B

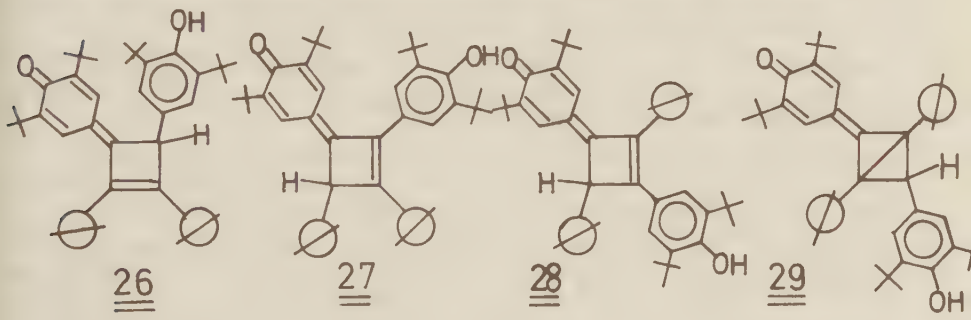


C



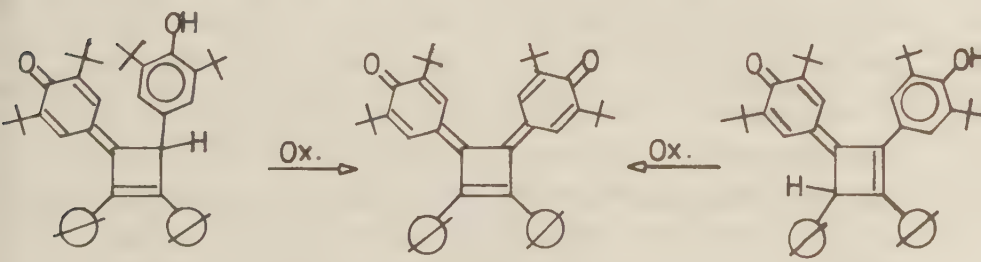
D

Die Abspaltung des Protons, das am Vierring sitzt, würde direkt zum Cyclobutadien führen - sie ist deshalb unwahrscheinlich. Wenn man nun eine analoge Reaktion mit dem Acetylenphenol 14a durchführen würde, so könnten sich die entstehenden Cyclobutenylkationen durch Abspaltung des phenolischen Protons stabilisieren, wobei eine Chinonmethidgruppe entstünde. Auf diese Weise würden die Kationen A, B und C in die Cyclobutene 26, 27 und 28 umgewandelt; aus D könnte sich der Bicyclus 29 bilden.



26 27 28 29

Die Oxidation von 26 sollte dann unmittelbar 3a ergeben. Wahrscheinlich könnte auch 27 zum gesuchten 3a oxidiert werden, da das allylständige Proton des Vierrings relativ leicht abgespalten werden sollte.



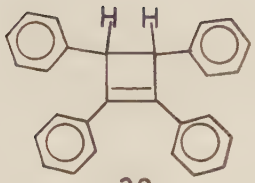
26 3a 27

Wenn man Phenol 14a mit konzentrierter Trifluoressigsäure übergießt, erhält man ein dunkelviolettes Reaktionsgemisch. Man kocht es kurze Zeit am Rückfluß, dampft dann die überschüssige Säure ab und nimmt den Rückstand in wenig Äther auf. Es fällt sofort ein orangerotes kristallines Produkt aus.

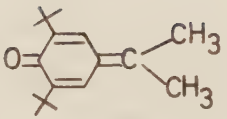
Das Massenspektrum zeigt durch den Mutterpeak 612, daß tatsächlich eine Dimerisierung stattgefunden hat (das Molekulargewicht des Phenols 14a beträgt 306).
Im IR-Spektrum absorbiert eine CH-Gruppe bei 3600 cm^{-1}, eine chinoide C=C-Gruppe bei 1590, und bei 1578 cm^{-1} liegt die C=C-Bande eines ungesättigten Vierrings[27].
Das ^{13}C-NMR-Spektrum entzieht sich der Zuordnung wegen der Vielzahl eng beieinanderliegender Signale. Außer den Kohlenstoffatomen der tert.-Butylgruppen lassen sich ein quartäres C-Atom bei 52.3 ppm und der Carbonylkohlenstoff bei 184.8 ppm identifizieren. Trotz dieser geringen Information kann man damit aber bereits die Strukturmöglichkeit 29 ausschließen, weil diese Verbindung drei Signale für quartäre Kohlenstoffatome erfordert hätte.
Das Protonenspektrum ist aussagekräftiger: hier liegen bei τ= 8.82, 8.92 und 8.98 die Absorptionen der tert.-Butylgruppen im Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1. Das Signal eines singulären Protons erscheint bei 5.15 und wird dem Vierring-Wasserstoffatom zugeordnet[+]. Das OH-Proton absorbiert bei 4.61. Der Schwerpunkt des AB-Systems der chinoiden meta-Protonen liegt bei 3.03,

---

[+] vgl. die Vierringprotonen im 1.2.3.4-Tetraphenylcyclobuten 30, die bei τ= 5.38 ppm absorbieren[28].



30

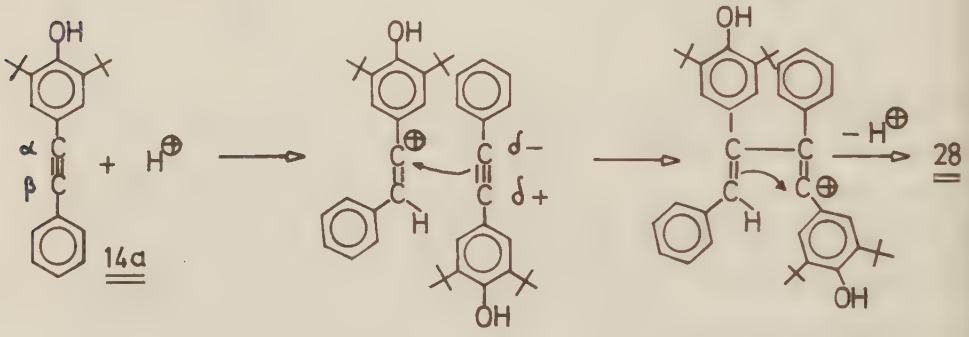


25

das Singulett der phenolischen bei 2.84. Die beiden Phenylringe absorbieren zwischen 2.48 und 2.74.
Diese Werte scheinen zunächst mit allen drei noch verbliebenen Strukturmöglichkeiten 26, 27 und 28 im Einklang zu stehen. Lediglich die kleine Verschiebungsdifferenz der beiden chinoiden tert.-Butylgruppen (3 Hz) legt den Verdacht nahe, daß ein trans-verknüpftes Produkt entstanden ist. Bei Vierringverbindungen mit cis-ständigen tert.-butylierten chinoiden Resten tauchen nämlich die beiden "außen"liegenden tert.-Butylgruppen in den Einflussbereich der Phenylringe und werden deshalb hochfeldverschoben (bei 3a z.B. nach 8.94), während die "innen"-liegenden wie bei anderen Chinonmethiden bei 8.72 absorbieren (vgl. bei 25: 8.69). Den gleichen Effekt müsste man auch bei 26 und 27 finden. Bei einer Verbindung des Typs 28 dagegen werden beide chinoiden tert.-Butylreste hochfeldverschoben, weil der Chinonmethidrest von zwei Phenylringen flankiert ist; daher wird hier der Unterschied der chemischen Verschiebung beider tert.-Butylgruppen klein sein.

Im Grunde genommen ist vom Reaktionsmechanismus her gesehen die Bildung des trans-Produktes 28 am wahrscheinlichsten. Im ersten Reaktionsschritt wird die Acetylengruppe protoniert - hierbei wird sich das Proton bevorzugt an das β-C-Atom an-

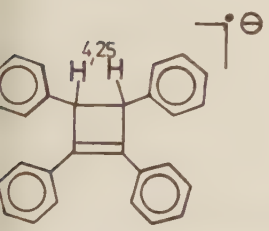
lagern. Durch den positiven mesomeren Effekt der CH-Gruppe ist dort nämlich die Elektronendichte größer als am α-Kohlenstoff. Aus dem gleichen Grund wird dann aber auch die Verknüpfung der beiden Moleküle in trans-Stellung erfolgen und 28 ergeben.



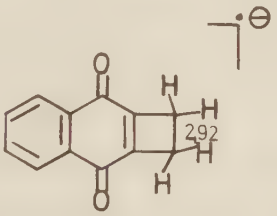
Oxidiert man die Substanz unter Stickstoff mit $K_3Fe(CN)_6$/KOH, so erhält man eine rote Radikallösung, deren ESR-Spektrum 25 Linien aufweist (Abb. 1).

Abb. 1: ESR-Spektrum des Radikals (28a)

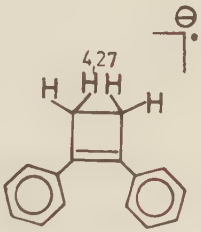
Man kann darin eine Dublettstruktur mit einer Aufspaltung von 2.95 Gauß erkennen. Diese könnte von der Kopplung des einsamen Elektrons mit dem Methinproton des Vierrings herrühren. Auch bei anderen Cylobutenradikalen findet man Kopplungen in der gleichen Größenordnung: beim cis-1.2.3.4-Tetraphenylcyclobuten-radikalanion 30a beträgt sie z.B. 4.25 G[29], beim Naphthocyclobutenradikalanion 31 2.92 G[30] und beim Diphenylcyclobutenradikalanion 32 4.27 G[31].



30a

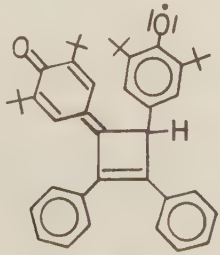


31



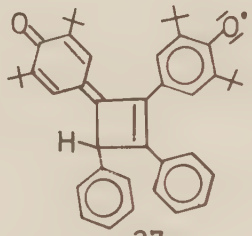
32

Die weitere Auflösung des ESR-Spektrums gelang zunächst nicht. Aufgrund der Linienzahl scheidet aber 26 als Strukturmöglichkeit eindeutig aus, weil in dem entsprechenden Phenoxyradikal 26a das freie Elektron nur mit zwei verschiedenen Protonensorten koppeln kann: mit den meta-Protonen des Phenoxylrestes und mit dem einzelnen Vierringproton. Für 26a dürfte man deshalb nur 3 x 2 Linien erwarten.



26a

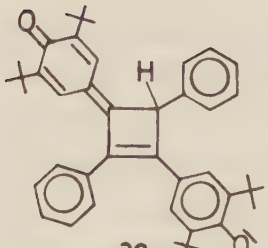
Das Oxidationsprodukt wurde schließlich isoliert. Es war nicht die Verbindung 3a entstanden. Damit scheidet die Strukturmöglichkeit 27 ebenfalls aus, weil das zugehörige Radikal 27a mit ziemlicher Sicherheit zu 3a weiteroxidiert worden wäre.



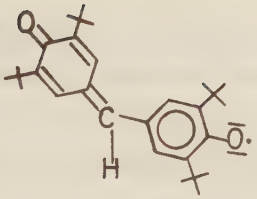
27a

Man muß also annehmen, daß 28 vorliegt.

Das Oxidationsprodukt ist eine schwarzbraun glänzende Substanz, deren Schmelzpunkt mit 153-156° deutlich tiefer liegt als der der Ausgangsverbindung (305°). Ebenso unterscheiden sich die IR-Spektren. Die Tatsache, daß im üblichen Messbereich kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, legte den Verdacht nahe, daß es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt. Ein ESR-Spektrum, für dessen Aufnahme eine kleine Menge der Verbindung in sauerstoff-freiem Benzol gelöst wurde, erbrachte den Beweis: die Verbindung ist identisch mit dem Radikal, das durch Oxidation aus 28 entsteht. Ob es sich nun tatsächlich um das kristalline monomere Radikal 28a handelt, oder aber um ein diamagnetisches Dimeres, das in Lösung in zwei Radikalhälften zerfällt, kann bis jetzt nicht eindeutig entschieden werden. Der erste Fall wäre aber durchaus denkbar: das strukturverwandte Galvinoxyl 33 ist ebenfalls monomer beständig und kristallin[32].



28a



33

Ein ENDOR-Spektrum des Oxidationsproduktes von 28 ergibt sechs verschiedene Kopplungsparameter: a_1 = 2.66 G, a_2 = 1.20 G, a_3 = 1.10 G, a_4 = 0.46 G, a_5 = 0.30 G und a_6 = 0.05 G.

Die Simulation führt zu einer relativ guten Übereinstimmung mit dem gemessenen ESR-Spektrum, wenn man folgende Annahmen macht:

1. Das Vierring-Proton verursacht die Aufspaltung von 2.66 G
2. Zwei meta-Protonen der Phenoxyreste koppeln mit a_2 = 1.20 G,
3. die beiden andern meta-Protonen koppeln mit a_3 = 1.10 G.
4. Die ortho- und para-ständigen Protonen des Phenylringes, der in die Konjugation mit einbezogen ist, ergeben eine Aufspaltung von 0.46 G, während
5. den meta-Protonen des Phenylringes a_5 = 0.30 G zuzuschreiben ist.
6. Die tert.-Butylprotonen weisen die kleinste Kopplung von 0.05 G auf.

Daß der Kopplungsparameter des Methinprotons im ENDOR-

Spektrum um 0.29 G von dem im ESR-Spektrum abweicht, kann an der unterschiedlichen Temperatur liegen (ESR: Zimmertemperatur, ENDOR: -80°). Aus diesem Grunde wird auch das mit den ENDOR-Daten simulierte Spektrum nie völlig deckungsgleich mit dem gemessenen ESR-Spektrum werden. Insgesamt liefert aber das ENDOR-Spektrum einen weiteren Hinweis für die Struktur 28.

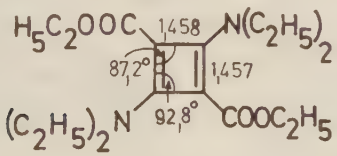
d. Röntgenstrukturanalyse

Daß die angenommene Struktur für die Verbindung 3a tatsächlich zutrifft, bewies schließlich die Röntgenstrukturanalyse, die freundlicherweise von Prof.Dr.H.J.Lindner und B.v.Groß in Darmstadt durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt werden:

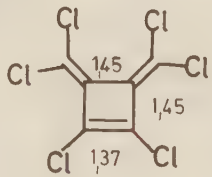
3a kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 20.54 \pm 0.01$, $b = 19.76 \pm 0.01$ und $c = 10.885 \pm 0.005$ Å. Läßt man die Verbindung aus Petroläther oder Cyclohexan auskristallisieren, so werden Lösungsmittelmoleküle in den Kristallverband mit eingebaut. Durch scharfes Trocknen können sie zwar - zumindest teilweise - entfernt werden, die Kristalle verwittern dabei aber: die vorher glänzende Oberfläche wird stumpf, die Farbe hellt sich deutlich auf, nicht auszuschließen sind dabei Umordnungen im Kristallgitter. Deswegen wurden Kristalle vermessen, die Cyclohexanmoleküle in statistischer Verteilung (Summenformel $C_{44}H_{50}O_2 \cdot C_6H_{12}$) enthielten. Dadurch wurde allerdings die Genauigkeit der Analyse etwas beeinträchtigt: die Standardabweichungen betragen in den Benzolringen σ_{C-C} =

C.04 Å; σ_{C-C-C} = 2.6°, im übrigen Molekülteil $\sigma_{C-C(O)}$ = C.015 Å und $\sigma_{C-C-C(CO)}$ = 1.1C°. Abb. 2 gibt die Bindungslängen und -winkel wider.

Der viergliedrige Ring ist offensichtlich nicht eben angeordnet: ein C-Atom erhebt sich um einen Winkel von 6° über die Ebene der andern drei Kohlenstoffatome. Dieser Effekt ist vermutlich auf die sperrigen Substituenten und nicht auf die Ringspannung zurückzuführen. Die Bindungslängen und -winkel sind nämlich durchaus vergleichbar mit denen des push-pull-Cyclobutadiens 34[33], bei dem die vier zentralen Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, genauso wie etwa im Hexachlorodimethylencyclobuten 35[34].



34



35

Auch die Bindungen zu den Substituenten selbst sind etwas geknickt: zu den Phenylringen um 6° und zu den chinoiden Resten um 15°. Zusätzlich sind sie noch verdrillt: die Phenylringe um 55° und 56°, die Chinonreste um 21°. Aus der starken Verdrillung der Phenylringe kann geschlossen werden, daß die Konjugation zwischen ihnen und dem Restsystem gemindert sein muß.

Insgesamt bietet sich also das Bild einer typischen Exomethylencyclobutenverbindung, deren Bindungen eine Tendenz zum Längenausgleich erkennen lassen.

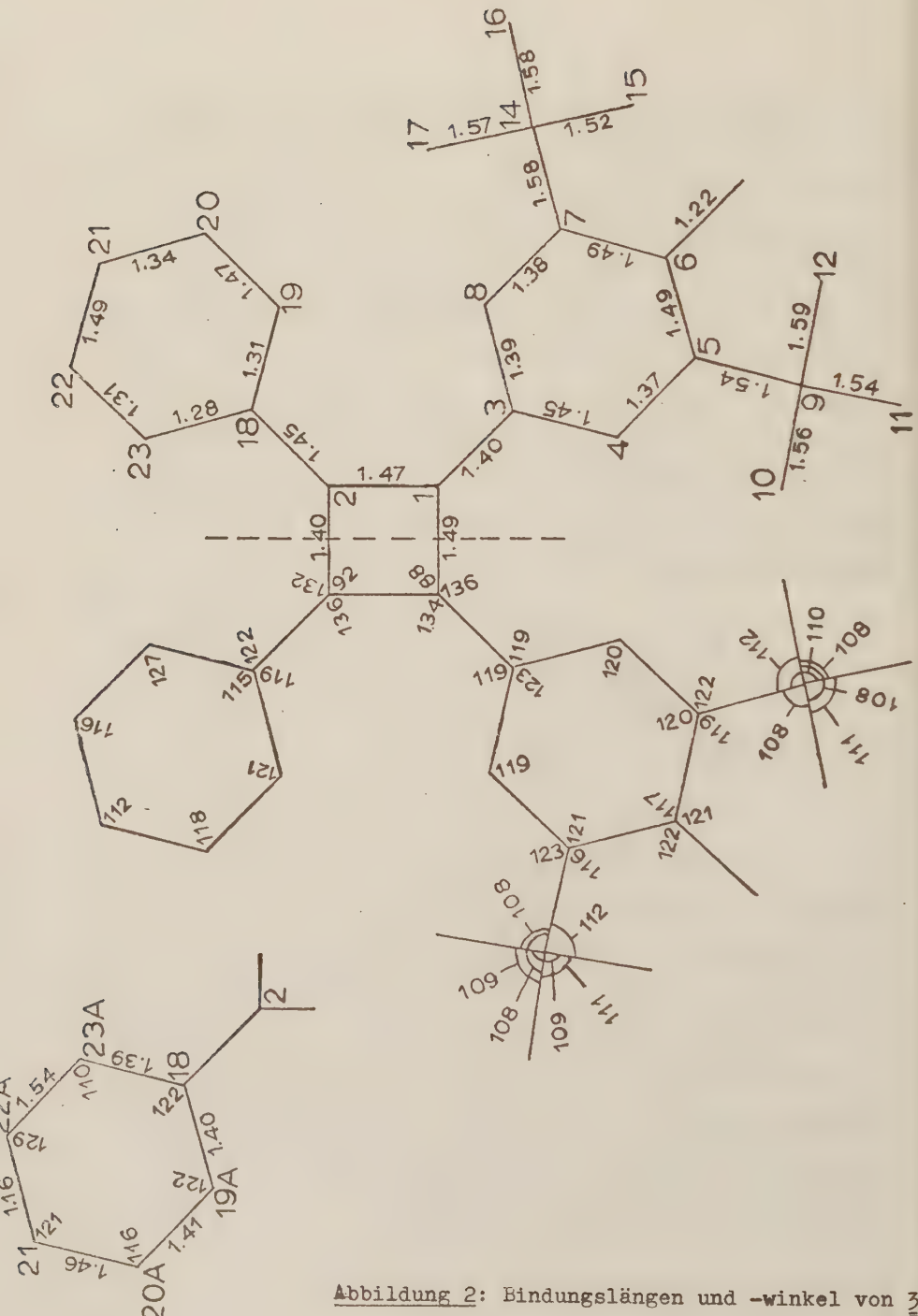
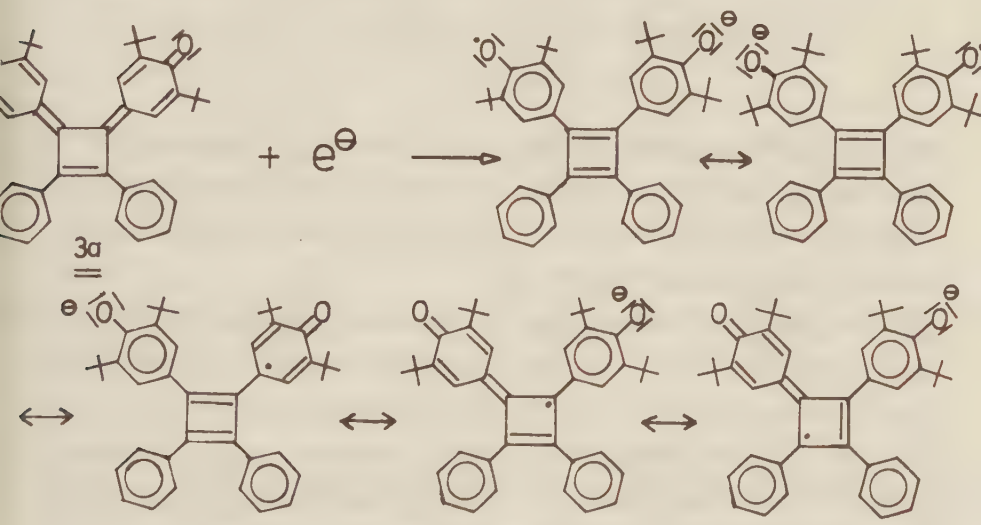


Abbildung 2: Bindungslängen und -winkel von 3a

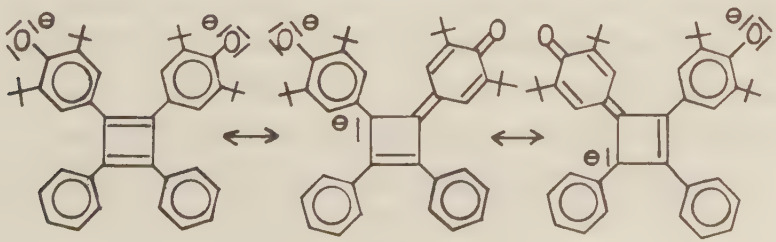
e. Polarographie und ESR-Messungen an der Verbindung 3a

Wenn es gelänge, 3a zum Radikalanion zu reduzieren, so hätte man damit das folgende mesomere Cyclobutadienylsystem A erzeugt:

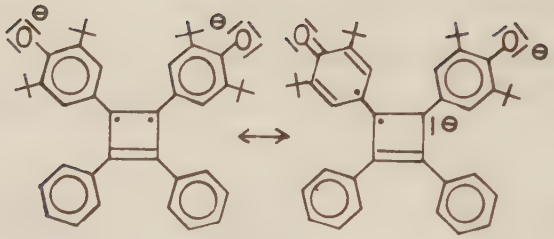


A

Die Aufnahme eines weiteren Elektrons würde zum Dianion führen, das entweder im Singulett- (B) oder im Triplettzustand (C) vorliegen könnte.



B



C

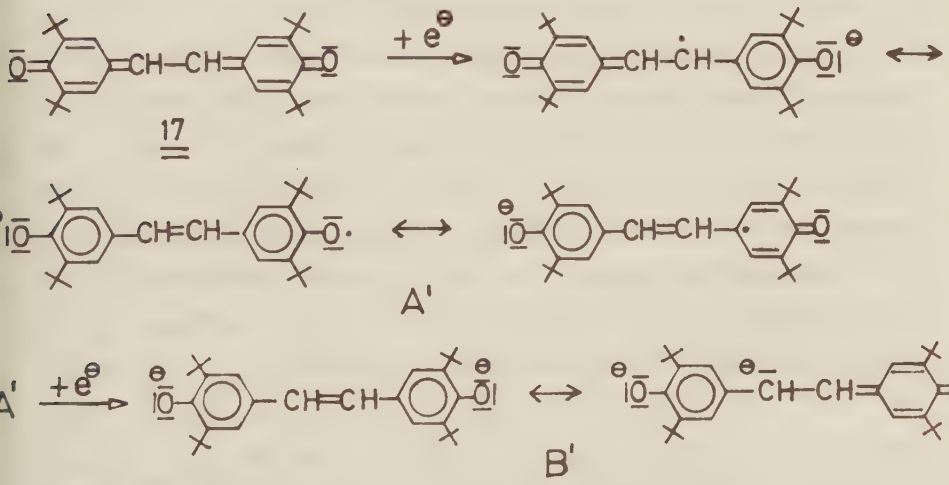
Da sowohl beim unsubstituierten als auch beim phenylsubstitituierten Cyclobutadien der Singulettzustand der energetisch begünstigtere zu sein scheint[35], wird man einen solchen auch in unserem Fall annehmen können (B).

3a wurde zunächst an der tropfenden Quecksilberelektrode kathodisch polarographiert. Als Lösungsmittel diente ein wasserfreies Benzol-Acetonitril-Gemisch (1:4) mit Tetramethylammoniumperchlorat als Leitsalz. Als unpolarisierbare Bezugselektrode wurde die Silber-Silberchlorid-Elektrode (E_o = +0.2223 V gegen die Wasserstoffelektrode) verwendet. Die Lösung war $5 \cdot 10^{-4}$ molar.

Die gemessene Stromspannungskurve ergab zwei Stufen mit Halbwellenpotentialen von -970 und -1340 mV. Das bedeutet, daß an der Elektrode zwei Reduktionsschritte stattfinden. Um zu entscheiden, ob pro Stufe ein Elektron oder möglicherweise zwei Elektronen übertragen werden, trägt man U gegen log $[(i_{gr}-i)/i]$ auf. Die resultierende Gerade besitzt die Steigung RT/ |z| F. Daraus läßt sich |z| , die Zahl der übergehenden Elektronen bestimmen. Aus der 1. Stufe erhielt man auf diese Weise |z| = 1.1, für die 2. Stufe ergab sich |z| = 0.9. Das bedeutet, daß

die Reduktion von 3a tatsächlich in zwei Einelektronenschritten zum Dianion B erfolgt.

Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen das Chinonmethid 17 polarographiert. Auch hier ergaben sich zwei Stufen, deren jede einem Einelektronenschritt zuzuordnen ist ($|z| = 1.1$). Es findet also folgende Reaktion statt:

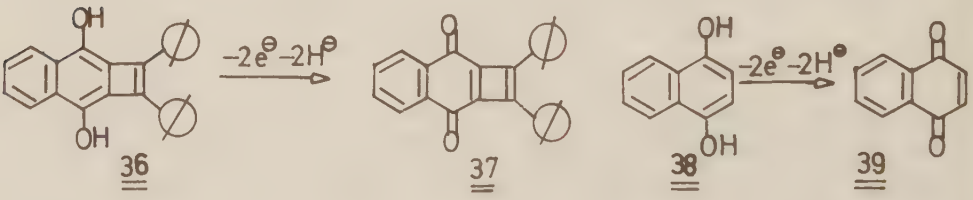


Die Halbwellenpotentiale liegen hier aber deutlich höher, nämlich bei -600 und -800 mV (bezogen auf die Silber/Silberchlorid-Elektrode).

Aus dem Potentialunterschied der 1. Stufen $[E_{1/2}$ (3a $\rightarrow$ A) - $E_{1/2}$ (17 $\rightarrow$ A')] ergibt sich eine Differenz der ΔG-Werte von 8.5 kcal/Mol. Im Vergleich zu 17 bedarf es also dieses Mehrbetrags an freier Enthalpie, um ein Elektron in das tiefste unbesetzte Orbital der cyclischen Verbindung 3a zu bringen.

Das ist verständlich, weil aus 3a auf diese Weise ein System entsteht, an dessen Grundzustand energetisch ungünstige Cyclobutadien-Grenzstrukturen beteiligt sind (A). Die Differenz der ΔG-Werte hängt deshalb mit der Destabilisierungsenergie dieser partiell antiaromatischen[36] Spezies A zusammen; da man aber die Gesamtenergie von A und A' nicht kennt, kann man aus dem gemessenen $\Delta(\Delta G)$-Wert keine quantitativen Aussagen über die Antiaromatizität des Radikalanions A machen[+].

Das gleiche gilt für die zweite Reduktionsstufe zu B und B'. Für diese erwartet man einen etwa doppelt so großen $\Delta(\Delta G)$-Wert, also ca. 17 kcal/Mol. Er läge damit in der gleichen Größenordnung wie der Wert, der von Breslow et al.[39] für ein ähnliches System berichtet wird: Die Oxidation des Cyclobutens 36 zum Cyclobutadien 37 erfordert 12.4 kcal/Mol mehr freie Enthalpie als die Oxidation des 1.4-Napthohydrochinons 38 zum Chinon 39 (jeweils für Zweielektronenschritte).



36 37 38 39

In Wirklichkeit erhält man aber in unserem Fall aus der Differenz $[E_{1/2}\ (3a \rightarrow B) - E_{1/2}\ (17 \rightarrow B')]$ einen $\Delta(\Delta G)$-Wert von 25 kcal/Mol. Dieser überraschend hohe Wert muß darauf zurückgeführt werden, daß in B der Abstand der beiden negativen Ladungen im Durchschnitt

---

[+] zum Vergleich: Berechnungen der Destabilisierungsenergie des unsubstituierten Cyclobutadiens schwanken zwischen 18[37] und 33[38] kcal/Mol.

kleiner ist als in B', sodaß deshalb zur Bildung des cyclischen Dianions ein zusätzlicher Betrag an freier Enthalpie aufgebracht werden muß.

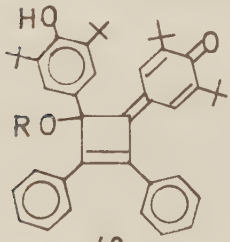
Um zu gewährleisten, daß die Reduktion von 3a tatsächlich über das Radikalanion A verläuft, untersuchte man diese Reaktion auch ESR-spektroskopisch. 3a wurde einmal im Schlenkrohr mit Natrium in Dimethoxyäthan und zum andern elektrolytisch in der Cavity reduziert (in Acetonitril mit Tetramethylammoniumperchlorat als Leitsalz). Das Spektrum zeigt in beiden Fällen merkwürdigerweise eine einzige Linie mit einer Breite von ca. 0.8 Gauß (Messbereich 50 G). Dieser Befund ist vorerst nicht zu deuten. Ein Singulett könnte man dann erwarten, wenn ein rascher Elektronenaustausch zwischen dem Radikalanion und nicht reduzierter Ausgangsverbindung 3a stattfände. Eine andere - allerdings unwahrscheinlichere - Erklärung könnte besagen, daß das Elektron im Vierring lokalisiert ist.

Um diese Frage entscheiden zu können, sind ausführlichere Messungen notwendig, die aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

f. Reaktionen des Diphenyldichinocyclobutens 3a

α. Addition von Alkoholen

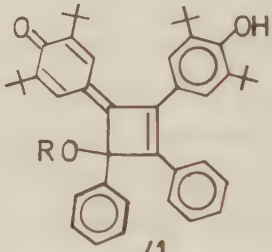
1. Erhitzt man 3a in Methanol bzw. Äthanol zum Sieden, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Äther auf, so erhält man jeweils eine neue orangefarbene Verbindung[40]. Ihre Massenspektren zeigen, daß es sich um Monoadditionsprodukte handelt, die NMR-Spektren sind im Einklang mit zwei Strukturmöglichkeiten: 40 und 41.



40

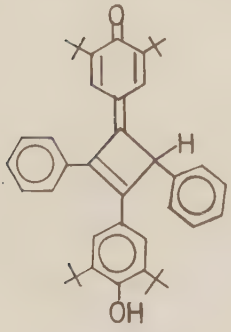
a: R=CH_3

b: R=C_2H_5

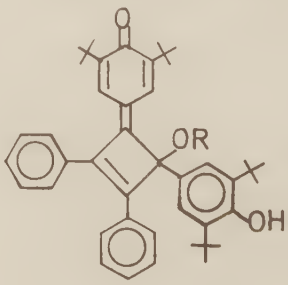


41

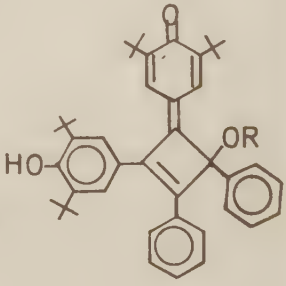
Im UV-Spektrum des Methanoladduktes liegt das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande bei 414 nm ($\log \varepsilon = 4.64$). In ihrer Lage und Form ähnelt sie außerordentlich stark der des unsymmetrischen Cyclobutens 28 (λ_{max} = 429 nm, $\log \varepsilon = 4.79$). Das ist nicht verwunderlich, weil in 28 fast das gleiche Konjugationssystem wie in 40 oder 41 vorliegt.



28



40

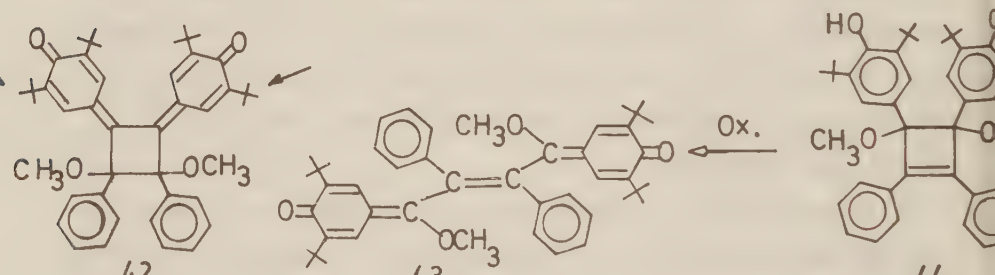


41

Die Frage nach der richtigen Struktur der Additionsverbindungen läßt sich mit Hilfe der ESR-Spektroskopie beantworten. Das Radikal des Methanoladduktes zeigt ein Triplett im Verhältnis 1:2:1 mit a = 1.74 G bei einer Linienbreite von 0.6 G. Das bedeutet, daß das einsame Elektron mit zwei äquivalenten Protonen koppelt - hierfür kommen nur die meta-Protonen des Phenoxylrestes in Frage. Obwohl wegen der relativ großen Linienbreite weitere Kopplungen nicht vollständig ausgeschlossen werden können, spricht dieses ESR-Spektrum eher für die Struktur 40a. Bei 41a müsste man nämlich auf jeden Fall zusätzliche Kopplungen mit den Protonen des Phenylringes finden (vgl. Radikal 20, Seite 11).
Da das Äthanoladdukt in allen seinen Eigenschaften praktisch mit dem Methanoladdukt übereinstimmt, ist es zweifellos gerechtfertigt, für dieses die analoge Struktur, 40b, anzunehmen.

2. Wenn das Cyclobuten 3a ein Molekül Alkohol addiert, so ist anzunehmen, daß es auch zum Bisaddukt weiterreagieren kann. Deshalb wurde 3a in Methanol mit einigen Tropfen Schwefel- oder Trifluoressigsäure unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich - neben dem als Hauptprodukt anfallenden Furan 46 (S. 32) und mindestens vier weiteren Komponenten - auch die gesuchte Verbindung, ein Bisphenol, das allerdings nicht isoliert werden konnte. Daher wurde das Reaktionsgemisch als Ganzes oxidiert und nach der üblichen Aufarbeitung mit Petroläther versetzt. Eine orangefarbene Verbindung fiel aus, die sich als Oxidationsprodukt des Bisphenols herausstellte.
Nach dem Massenspektrum besitzt sie ein Molekulargewicht von 672.

Ihr Protonenspektrum ist verhältnismäßig einfach: zwei tert.-Butylsignale bei τ=8.90 und 8.68 im Verhältnis 1:1, ein Singulett bei 6.10, ein weiteres Singulett bei 2.61 und ein AB-System mit Schwerpunkt bei τ=2.68 und J_{AB} = 2.5 Hz. Es muß sich also um ein symmetrisches Methanolbisaddukt handeln. Zwei Möglichkeiten kommen dafür in Frage: das Cyclobutan 42 und die offenkettige Verbindung 43, die aus dem Bisphenol 44 durch Oxidation zum Biradikal und Bindungsausgleich durch anschließende Ringöffnung gebildet werden könnte.

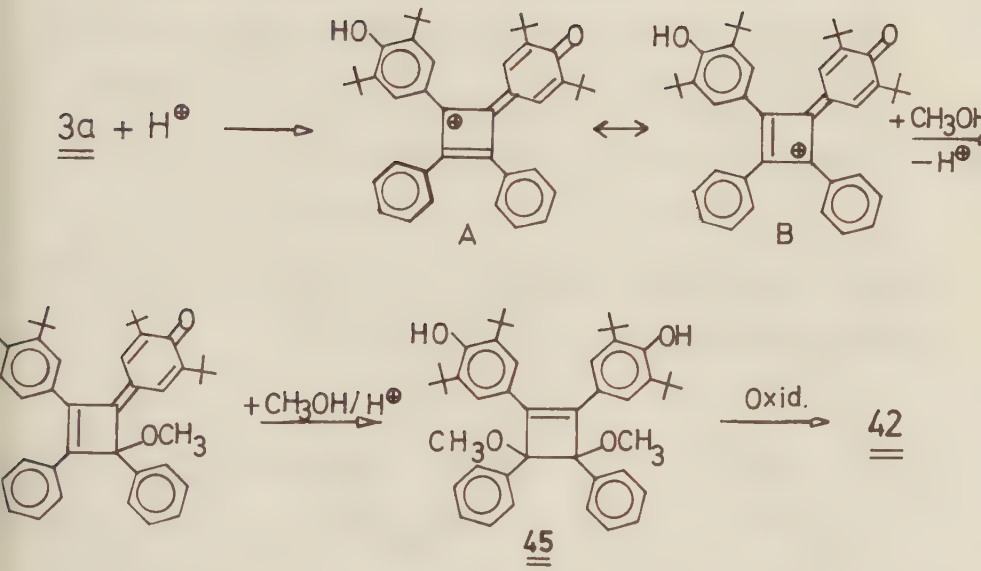


42 43 44

Das Protonenresonanzspektrum deutet auf die cyclische Verbindung 42 hin. Nur hier werden nämlich die Signale der beiden "außen"liegenden tert.-Butylgruppen (Pfeil) durch die Phenylringe so weit hochfeldverschoben (τ= 8.90), daß die Verschiebungsdifferenz von 14 Hz im Vergleich zu den beiden "inneren" tert.-Butylgruppen erklärbar ist. Bei Chinonmethiden, die mit der offenkettigen Verbindung 43 verglichen werden können, absorbieren alle tert.-Butylgruppen zwischen τ=8.6 und 8.8. Der Unterschied ihrer chemischen Verschiebung beträgt meist ca. 3 Hz (vgl. auch S. 15).

Die Bildung von 42 lässt sich durch den folgenden Mechanismus

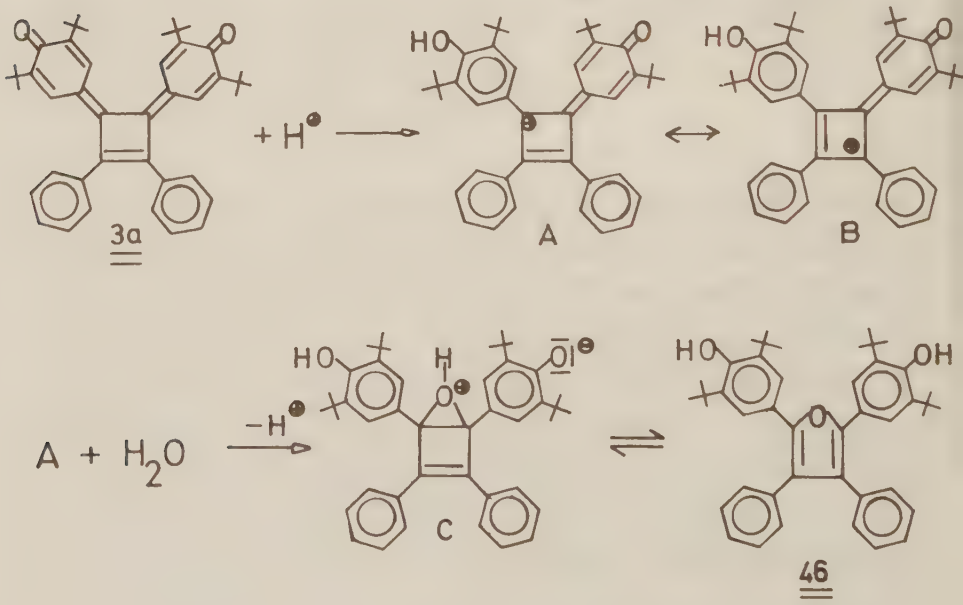
erklären:

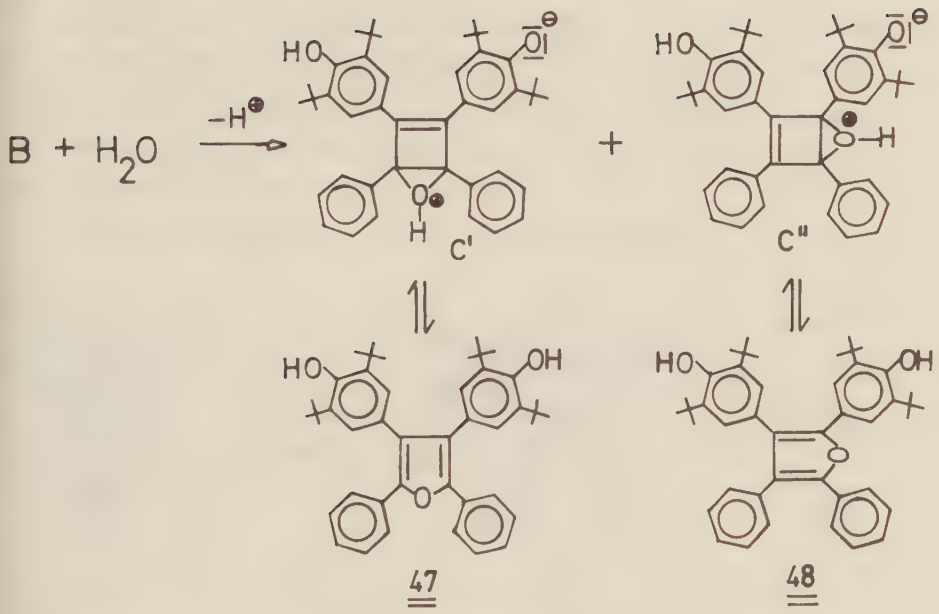


Man kann sich vorstellen, daß bei diesen Additionsreaktionen außer dem Monoadditionsprodukt 40 und dem Cyclobutanderivat 42 (bzw. dessen reduzierter Vorstufe 45) auch noch andere Produkte entstehen, beispielsweise Tris- und Tetra-addukte, sowie offenkettige Verbindungen. Man darf zudem annehmen, daß zwischen den einzelnen Addukten Gleichgewichte bestehen, deren Lage abhängig ist von der Säurekonzentration und der Reaktionszeit. So wurde in der Tat bei einer der Umsetzungen von 3a mit CH_3OH/CF_3COOH ein weiteres, unsymmetrisches Bisaddukt isoliert, dessen Struktur aber noch nicht eindeutig geklärt werden konnte (siehe exp. Teil, S. 92).

β. Furanbildung

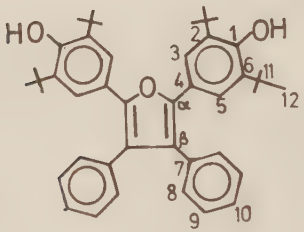
Erhitzt man 3a in Methanol mit einigen Tropfen wasserhaltiger Trifluoressigsäure, so entsteht eine farblose Verbindung, die sich aber an der Luft rasch violett verfärbt. Ihre spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur eines Furanderivats[40]. Daß Furane aus Cyclobutenen entstehen können, wurde auch in anderen Fällen schon beobachtet[28,41,42]. Hier könnte im Prinzip eine der drei isomeren Verbindungen 46, 47 oder 48 gebildet worden sein, wie der folgende Reaktionsmechanismus zeigt:

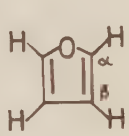


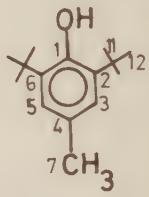


In allen drei Fällen läßt sich die Reaktion über ein protoniertes Cyclobutadienoxid C, C' bzw. C'' formulieren. Man kann daraus schließen, daß der Vierring von 3a im Übergangszustand eher einem delokalisierten 4π-Elektronensystem entspricht als im Grundzustand. Dies wird durch die beiden Chinonmethidreste begünstigt, die unter den Reaktionsbedingungen leicht zu phenolischen Substituenten reduziert werden.
Aufgrund des NMR-Spektrums der entstandenen Verbindung, das vier einzelne Signale zeigt, scheidet Furan 48 wegen seiner asymmetrischen Struktur aus. Die Entscheidung aber, ob 46 oder 47 vorliegt, läßt sich mit spektroskopischen Methoden nicht treffen.
Chemische Gesichtspunkte sprechen eher für Struktur 46, da

auch bei anderen Chinonmethiden die Addition von Nucleophilen über ein zu A analoges Kation verläuft. Unter Annahme der Struktur 46 wurde das ^{13}C-NMR-Spektrum zugeordnet. Als Vergleich wurden die Daten des unsubstituierten Furans[43] und des 2.6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenols[44] herangezogen.







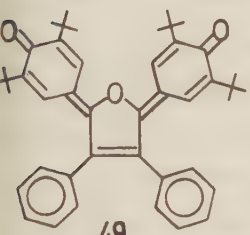
C_α	153.1	143.6	
C_β	122.7	110.4	
C_1	147.6		151.6
$C_{2,6}$	134.1[b]		135.8
$C_{3,5}$	126.7[a]		125.4
C_4	128.2[b]		128.2
C_7	135.7[b]		20.4
$C_{8,9,10}$	123.1[a];128.4[a];130.7[a]		
C_{11}	34.3		34.2
C_{12}	30.1		30.3

a) Diese Signale sind im Off-resonance-Spektrum zweifach aufgespalten

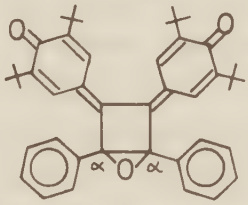
b) Die Zuordnung ist nicht bewiesen; C_7 läßt sich aber z.B. vergleichen mit dem entsprechenden C-Atom im Styrol, das bei 138.2 ppm absorbiert (s.S. 53).

Tabelle 2: ^{13}C-NMR-Daten des Furans 46

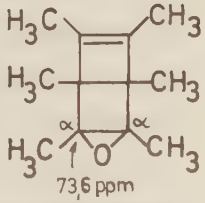
Daß tatsächlich 46 und nicht 47 vorliegt, beweist schließlich das Oxidationsprodukt des Furans: man erhält eine diamagnetische Verbindung, die in langen, grüngolden schimmernden Nadeln kristallisiert und in Lösung violett vorliegt. Aufgrund sämtlicher Spektren muß dieser Verbindung die Struktur des Dihydrofuranderivats 49 zugeschrieben werden.



49



50

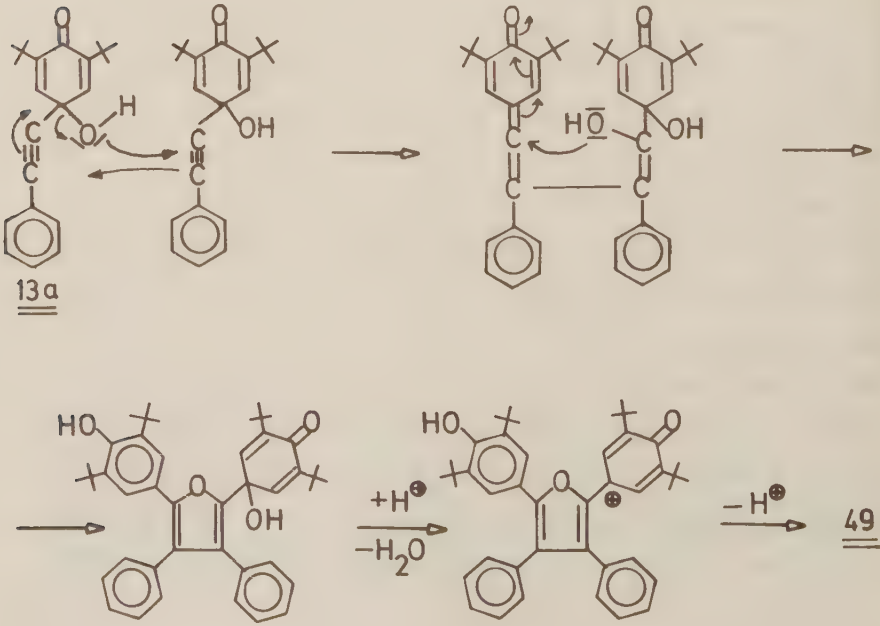


51

Zwar würde das Protonenspektrum auch mit der Struktur des Cyclobutenoxids 50, dem Oxidationsprodukt von 47 übereinstimmen, dem widerspricht aber klar das ^{13}C-NMR-Spektrum. In 50 wären die α-Kohlenstoffatome sp^3-hybridisiert und müssten - vergleicht man sie mit den entsprechenden C-Atomen im Hexamethyl-Dewarbenzoloxid 51[45] - etwa um 80 ppm (bezogen auf TMS) absorbieren. Man findet aber - außer den Absorptionen der tert.-Butylgruppen - nur Signale im olefinischen bzw. aromatischen Bereich. Dies spricht für die Struktur 49. Das Dihydrofuran 49 läßt sich auch noch auf andere Weise - allerdings in wesentlich kleinerer Ausbeute - darstellen: man übergießt Chinol 13a mit konzentrierter Trifluoressigsäure, dampft anschließend die Säure ab und behandelt den Rückstand mit Methanol. Aus diesem Reaktionsgemisch (das aus mindestens

sechs verschiedenen Komponenten besteht) läßt sich das Dihydrofuran - leicht kenntlich an seiner violetten Farbe - durch präparative Dünnschichtchromatographie in ca. 5 %iger Ausbeute abtrennen.

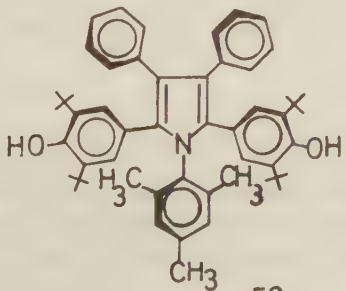
Den Reaktionsverlauf muß man sich hier anders vorstellen als bei der entsprechenden Reaktion mit Phenol 14a. Dort war nur eine trans-Verknüpfung der Monomeren möglich gewesen (s.S.15), während hier - abgesehen von den nicht näher untersuchten übrigen Verbindungen - auch ein cis-Produkt (eben 49) gebildet wird. Vermutlich beginnt hier die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff der chinoliden OH-Gruppe am Acetylenkohlenstoff. Dem könnte die Wanderung der OH-Gruppe, der Ringschluß zum Heterocyclus und die Wasserabspaltung folgen.



Neben dem Dihydrofuran 49 konnte aus der gleichen Reaktionslösung - ebenfalls durch präparative Dünnschichtchromatographie - eine orangefarbene Verbindung isoliert werden, die mit dem im letzten Abschnitt besprochenen Cyclobutanderivat 42 identisch ist.

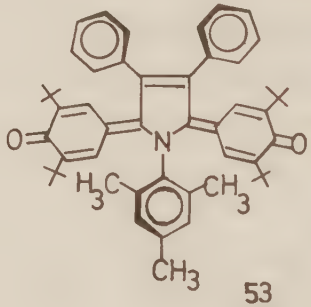
γ. Pyrrolbildung

Wenn die Addition von Alkoholen und Wasser an das Diphenyldichinocyclobuten 3a ein so leicht ablaufender Prozess ist, dann sollten auch andere Nucleophile, z.B. Amine in ähnlicher Weise reagieren können. Zur Klärung dieser Frage wurde deshalb 3a mit 2.4.6-Trimethylanilin umgesetzt.
Nach säulenchromatographischer Trennung des Reaktionsgemischs fiel eine farblose pulvrige Verbindung an, die sich an der Luft rasch blaugrün färbt und die im UV-Licht stark fluoresziert. Zusammen mit einer OH-Bande im IR-Spektrum bei 3580 cm^{-1} deutet dies auf das Vorhandensein einer oder mehrerer phenolischer Gruppen, die bereits durch Luftsauerstoff oxidiert werden können.
Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 745 und zeigt an, daß das Molekül eine Mesidingruppe enthält. Analog zum Furan 46 wurde deshalb die Pyrrolstruktur 52 postuliert, mit der auch das Protonenresonanzspektrum übereinstimmt.



52

Der Reaktionsverlauf dürfte der gleiche sein wie bei der Bildung des Furans. Allerdings ist bei der Reaktion zum Pyrrol die Zugabe von Säure nicht erforderlich, sicher wegen der größeren nucleophilen Kraft der Stickstoffbase.
Oxidiert man 52 mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, so erhält man eine golden glänzende kristalline Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln mit leuchtend blauer Farbe löst. Ihr muß die Struktur 53 zugeschrieben werden[+]. Sie läßt sich katalytisch hydrieren und ergibt dann quantitativ das Pyrrol 52.



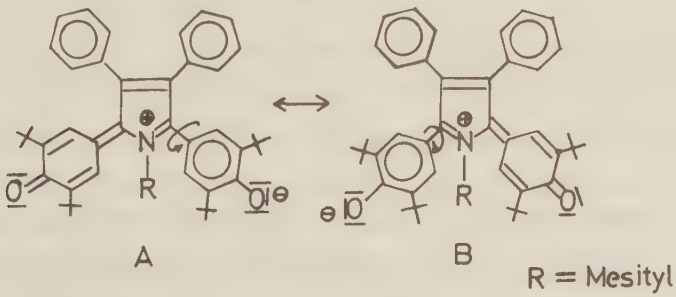
53

Dem hochauflösenden Massenspektrum entnimmt man ein Molekulargewicht von 743.470, was mit dem erwarteten Wert ausgezeichnet übereinstimmt. Das Protonenspektrum zeigt ein breites Singulett für alle vier tert.-Butylgruppen und ein Dublett im Verhältnis von 2:1 für die Methylgruppen des Mesitylrestes. Bei τ= 3.28

[+] Dies wurde kurz vor Beendigung der vorliegenden Arbeit bestätigt: Prof. Dr. H.J.Lindner, Darmstadt, teilte mit, daß die vorläufigen Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse mit der vorgeschlagenen Struktur 53 im Einklang sind.

liegt eine breite Bande, die den vier meta-Protonen der chinoiden Reste zugeschrieben wird; bei τ=2.90 absorbieren die meta-Protonen der Mesitylgruppe und bei 2.80 die Phenylprotonen.

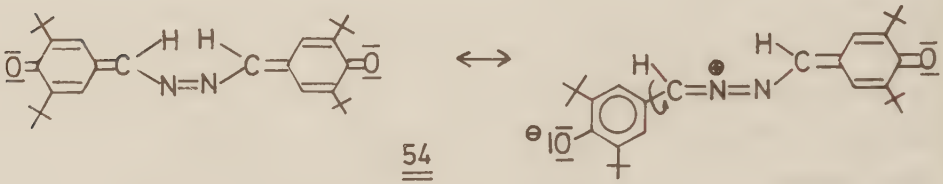
Kühlt man die Probe auf +10°C ab, so spaltet das Singulett der tert.-Butylgruppen in zwei Signale gleicher Intensität auf. Man muß deshalb annehmen, daß bei Zimmertemperatur eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Rotation um die Chinonmethid-Bindung stattfindet, begünstigt durch den elektronenschiebenden Stickstoff und durch die ziehende Carbonylgruppe. Für den Extremfall lassen sich die beiden mesomeren Grenzstrukturen A und B formulieren, in denen der Doppelbindungscharakter der Chinonmethid-Bindung aufgehoben ist. Bei 10°C wird die Rotation um die partielle Doppelbindung offensichtlich "eingefroren", die beiden tert.-Butylgruppen eines jeden chinoiden Restes unterscheiden sich nun in ihrer chemischen Umgebung: das Signal spaltet auf.



Den gleichen Effekt zeigen auch die chinoiden meta-Protonen: beim Abkühlen wird aus der breiten Bande ein AB-System mit

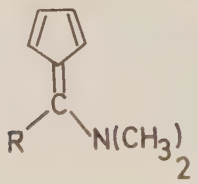
J_{AB} = 2.5 Hz.

Solche Fälle von Rotationsisomerie sind bereits früher bei ähnlichen Systemen gefunden worden, z.B. beim Azochinonmethid 54[46].



54

Aus der Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur ergibt sich die mittlere Lebensdauer τ eines Rotationsisomeren zu $5 \cdot 10^{-2}$ sec[47]. Damit erhält man mit Hilfe der Eyring-Gleichung eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_c^{\neq}$ von 14.9 kcal/Mol für die Rotation um die partielle Chinonmethid-Doppelbindung. Die im Vergleich zu 54 erheblich kleinere freie Aktivierungsenthalpie - bei 54 beträgt sie 19.9 kcal/Mol - deutet darauf hin, daß beim Dihydropyrrol 53 nicht nur elektronische Gründe für die Rotation um die Chinonmethid-Bindung ausschlaggebend sind. In Verbindung 53 tritt zusätzlich eine starke sterische Hinderung zwischen der einen Sorte von tert.-Butylgruppen und dem Mesitylrest am Stickstoff auf. Sie begünstigt eine Verdrillung der chinoiden Reste, d.h. der Grundzustand nähert sich dem Übergangszustand der Rotation. Dadurch wird $\Delta G^{\neq}$ kleiner. Einen solchen sterischen Effekt findet man beispielsweise auch bei dem Fulvenderivat 55. Ersetzt man nämlich



55

a : R = H

b : R = CH_3

in 55a das Proton am Exomethylenkohlenstoffatom durch einen CH_3-Rest (55b), dann sinkt $\Delta G^{\neq}$ von 22.1 auf 16.4 kcal/Mol, d.h. die Rotation um die partielle Doppelbindung wird aus sterischen Gründen erleichtert[48].

Im ^{13}C-NMR-Spektrum des Dihydropyrrols 53 finden sich die erwarteten 18 Signale. Eindeutig zuordnen lassen sich die Peaks bei 18.3 ppm (ortho-Methylgruppen des Mesitylrestes), 21.0 (para-Methylgruppe)[49], 29.3 und 35.4 (tert.-Butylreste) und bei 184.8 ppm (Carbonylkohlenstoff). Alle übrigen Signale entziehen sich auch hier wieder der Zuordnung, da nicht genügend Vergleichsdaten vorhanden sind. Das UV-Spektrum der Verbindung 53 zeigt bei 648 nm das Hauptmaximum (log ε = 4.82). Die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande im Vergleich zum Dihydrofuran 49 (λ_{max} = 545/577 nm) überrascht nicht, da in 53 eine Art Merocyaninsystem mit vinyloger Säureamidstruktur A vorliegt:

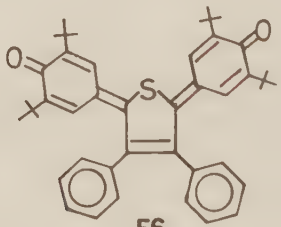
A

Allerdings ist das UV-Spektrum von 53 nicht lösungsmittelabhängig wie bei echten Merocyaninen, vielleicht wegen der zwei ziehenden Reste im Molekül oder wegen der sterischen Hinderung, die kein Solvens an das Konjugationssystem herantreten läßt.

δ. Reaktion mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefel

Leitet man H_2S in Gegenwart einiger Tropfen Trifluoressigsäure in eine siedende benzolische Lösung von 3a und oxidiert das Reaktionsgemisch anschließend, so läßt sich daraus säulenchromatographisch eine Verbindung abtrennen, die in Lösung tiefblau, im kristallinen Zustand grüngolden aussieht. Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man 3a und Schwefel zusammen im offenen Kolben ca. 15 Min. lang schmilzt[50] oder wenn man 3a und Schwefel in Dekalin unter Rückfluß erhitzt und die Reaktionsgemische oxidiert.

Bereits die äußere Ähnlichkeit der Verbindung mit dem Dihydrofuran 49 läßt vermuten, daß das Thiolen-(3) 56 gebildet worden ist.

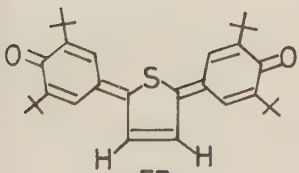


56

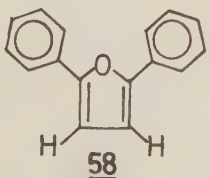
Die spektroskopischen Befunde bestätigen diese Annahme: Das Massenspektrum zeigt den Mutterpeak bei 642 und einen starken M+2-Peak bei 644. Im Protonenspektrum absorbieren die tert.-Butylgruppen als Dublett bei τ= 9.13 und 8.60; die Dif-

ferenz ihrer chemischen Verschiebungen beträgt 31.5 Hz. Die meta-Protonen der chinoiden Reste ergeben ein AB-System mit dem Schwerpunkt bei τ= 2.85 und J_{AB} = 2.5 Hz. Zwischen τ= 2.66 und 2.98 liegen die Signale der Phenylprotonen. Vergleicht man diese Daten mit den Werten des Thiolens 57 (tert.-Butylsignale bei τ= 8.68 und 8.66, chinoide meta-Protonensignale τ= 2.82 und 2.68[51]), so fällt bei 56 vor allem die starke Hochfeldverschiebung der "äußeren" tert.-Butylgruppen auf. Am Modell läßt sich zeigen, daß diese tert.-Butylreste in den Einflußbereich der Phenylringe ragen und deswegen stärker abgeschirmt sind.

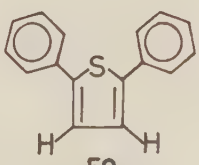
Das UV-Spektrum von 56 ähnelt in der Bandenform dem des Dihydrofurans 49; das längstwellige Maximum ist allerdings nur noch als Schulter zu sehen und ist um 10 nm bathochrom verschoben. Dieser Befund steht im Einklang mit Ergebnissen von King et al.[52], die sowohl beim 2.5-Diphenylfuran 58 als auch beim 2.5-Diphenylthiophen 59 die Absorptionsmaxima praktisch bei der gleichen Wellenlänge gefunden haben (324 bzw. 323 nm), d.h. das Heteroatom beeinflusst die Lage der Absorptionsbanden nur unwesentlich. Im Gegensatz zu



57



58



59

49 ist beim Thiolen 56 allerdings die Extinktion um eine Größenordnung kleiner. Dies mag mit der größeren räumlichen Beanspruchung des Schwefelatoms zusammenhängen[53].

Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus läßt sich im Falle der Reaktion von H_2S mit 3a in Benzol leicht beantworten: die Reaktion wird analog zur Furanbildung ablaufen (s.S. 32).

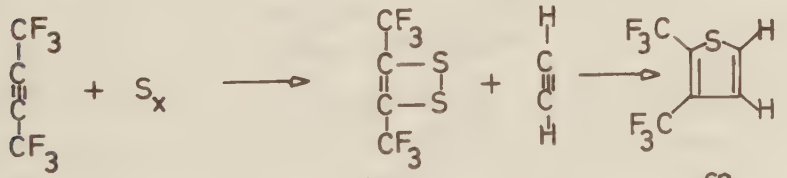
Schwieriger ist es, die Bildung von 56 aus elementarem Schwefel und 3a zu erklären. Zwar reagieren beispielsweise substituierte Butadiene mit Schwefel unter H_2S-Entwicklung zu Thiophenen[54], doch ist über den Reaktionsmechanismus nichts bekannt. Außerdem stehen in unserem Fall keine Wasserstoffatome zur Abspaltung zur Verfügung, sodaß mit Sicherheit ein anderer Reaktionstyp vorliegen muß.

Man weiß nun aber seit 1883[55], daß Acetylen mit elementarem Schwefel bei hohen Temperaturen ebenfalls Thiophen ergibt. Verschiedene Hinweise hatten beim Dichinocyclobuten 3a darauf hingedeutet, daß das Molekül bei Temperaturen über 100°C wieder in die Ausgangsradikalhälften dissoziiert. Sollte hier also gar nicht 3a, sondern die Acetylenkomponente 11a mit dem Schwefel reagiert haben? Um diese Frage nachzuprüfen, wurde das Acetylenphenol 14a unter denselben Bedingungen wie 3a (15 Minuten bei 180°C im offenen Kolben) mit Schwefel umgesetzt. Das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemischs zeigte neben zwei weiteren Verbindungen eine im UV-Licht stark fluoreszierende Komponente, vermutlich die reduzierte Vorstufe von 56, d.h. das Bisphenol 60. Es wurde nicht isoliert, vielmehr wurde das Reaktionsgemisch als Ganzes

oxidiert und daraus in der Tat das Thiolen 56 mittels Säulenchromatographie abgetrennt.

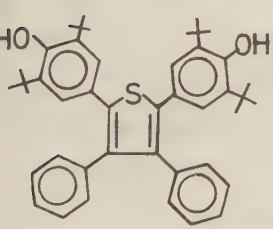
Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß das Dichinocyclobuten 3a tatsächlich bei höheren Temperaturen mit seinen monomeren Hälften im Gleichgewicht steht. Diese werden wohl aus den acetylenischen Grenzstrukturen A bzw. C (s.S. 4) heraus mit elementarem Schwefel reagieren, genauso wie das zugehörige Ausgangsphenol 14a[+].

Der Mechanismus solcher Reaktionen von Acetylenen mit Schwefel ist noch wenig untersucht. Bei der Umsetzung von Bis-(trifluormethyl)-acetylen mit Schwefel entsteht das Thieten 61, welches mit Acetylen zum Thiophen 62 weiterreagieren kann[56,57].

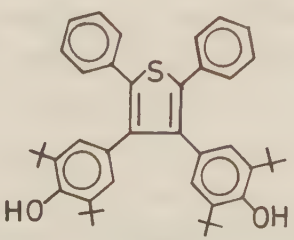


61 62

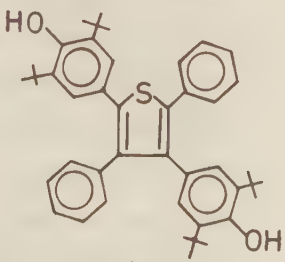
Ein analoger Reaktionsverlauf wäre auch in unserem Fall denkbar. Allerdings müsste man dann bei dieser Reaktion auch die zu 60 isomeren Bisphenole 63 und 64 finden, da die Bildungs-



60



63



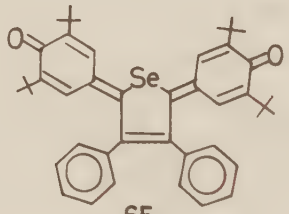
64

[+] Damit kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß 3a daneben auch direkt mit Schwefel zu 56 reagiert.

wahrscheinlichkeit gleich bzw. im Fall 64 sogar doppelt so groß ist. Den endgültigen Beweis für diese Vorstellungen werden daher spätere Untersuchungen erbringen müssen.

ε. Reaktion mit Selen

Das Dichinocyclobuten 3a reagiert auch mit elementarem Selen, wobei der Mechanismus demjenigen der Schwefeladdition entsprechen dürfte. Dabei entsteht analog zum Thiolen 56 das Selenolen 65, grüngoldene Kristalle, die sich mit königsblauer Farbe lösen.

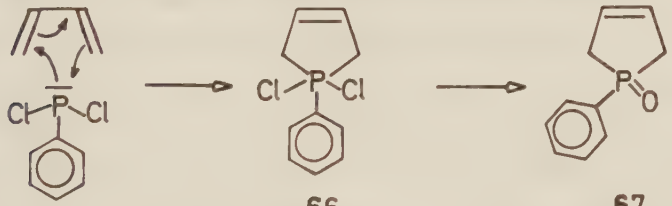


65

Die Spektren dieser Verbindung sind erwartungsgemäß denen der Schwefelverbindung außerordentlich ähnlich. So liegen in den UV-Spektren die Maxima bei der gleichen Wellenlänge; die Protonenspektren sind fast deckungsgleich, abgesehen von einer schwachen Hochfeldverschiebung des AB-Systems der chinoiden Protonen. Das ^{13}C-NMR-Spektrum ist im Einklang mit der angenommenen Struktur. Doch lassen sich hier ebensowenig wie bei den analogen Heterocyclen 49 und 56 die Signale zuordnen. Deshalb kann man vorerst keine Aussagen machen über den Einfluß der Heteroatome auf die ^{13}C-chemischen Verschiebungen in diesen Verbindungen.

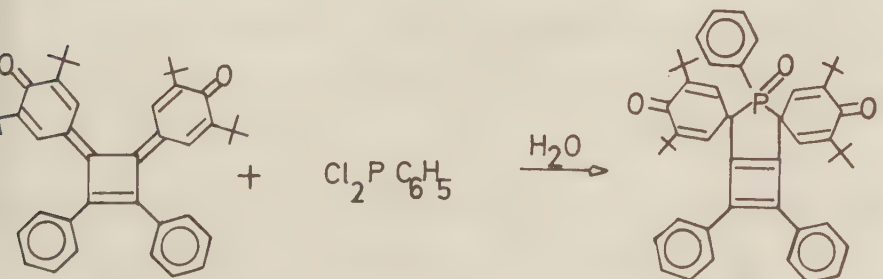
ξ. Addition von Dichlorphenylphosphin

Setzt man nach Märkl et al.[58] Dihalogenphenylphosphin mit Butadienen um, so erhält man in einer Art Diels-Alder-Reaktion Phospholene 66, die mit Wasser zu den stabilen 1-Phenyl-1-oxo-phospholenen-(3) 67 weiterreagieren.



66 67

Auch im Dichinocyclobuten 3a ist ein Butadiensystem enthalten, und man könnte erwarten, daß bei einer analogen Umsetzung intermediär die Verbindung 68 entstehen würde, die wegen ihrer Cyclobutadienstruktur Ausweichreaktionen erwarten läßt.



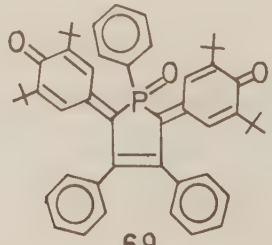
3a 68

Erhitzt man 3a in Dichlorphenylphosphin unter Stickstoff am Rückfluß und schüttelt das Reaktionsgemisch anschließend mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, so erhält man nach

säulenchromatographischer Trennung eine orangefarbene Substanz, die in langen verfilzten Nadeln kristallisiert. Nach dem Massenspektrum besitzt sie ein Molekulargewicht von 734, was mit der Verbindung 68 übereinstimmen würde. Auch das Protonenspektrum spricht nicht dagegen: man findet zwei tert.-Butylsignale bei τ = 9.18 und 8.80 und bei τ = 3.33 den Hochfeldteil eines AB-Systems mit J_{AB} = 2 Hz. Zwischen τ = 2.74 und 2.97 absorbieren 10 Phenylprotonen und zwischen 2.18 und 2.49 die 5 Phenylprotonen, die dem Phosphor benachbart sind. Im IR-Spektrum liegt die P=C-Bande bei 1198 cm^{-1}. Allein das ^{13}C-NMR-Spektrum spricht gegen die Struktur 68: hier müsste nämlich die Absorption der sp^3-Spiro-Kohlenstoffatome im aliphatischen Gebiet erscheinen, und zwar wegen der Kopplung mit dem Phosphor als Dublett. Der Kopplungsparameter sollte in der Größenordnung von 60 Hz liegen[59]. Eine solche Absorption fehlt aber.

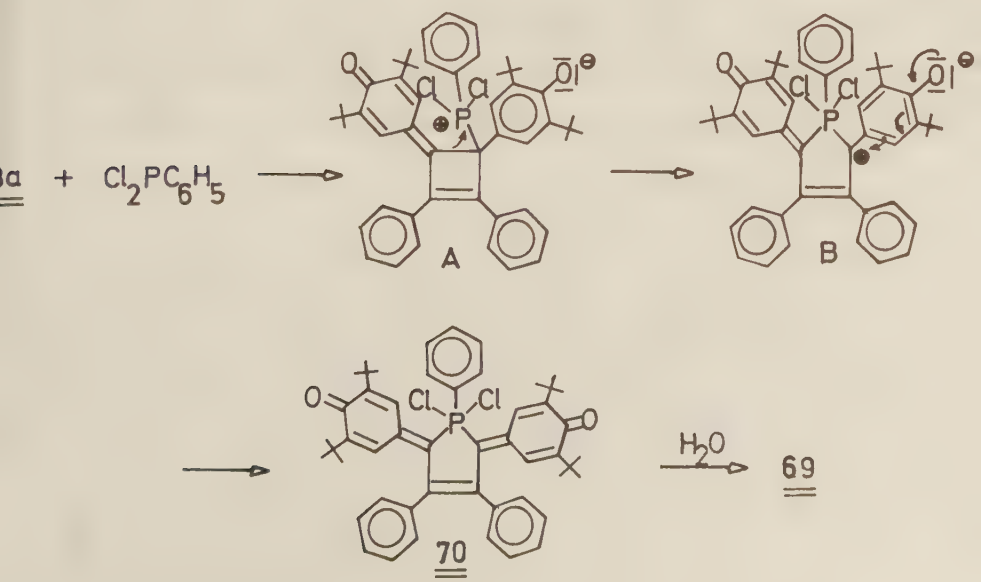
Außer den C-Atomen der tert.-Butylgruppen lässt sich auch hier wieder nur der Carbonylkohlenstoff eindeutig zuordnen. Wegen der zusätzlichen Phosphor-Kohlenstoffkopplung sind die Verhältnisse im aromatisch-olefinischen Bereich noch unübersichtlicher als bei den vergleichbaren anderen Heterocyclen.

Als Alternative zu 68 wird die Struktur des Oxo-Phospholens 69 vorgeschlagen, welche mit allen Spektren im Einklang steht.



69

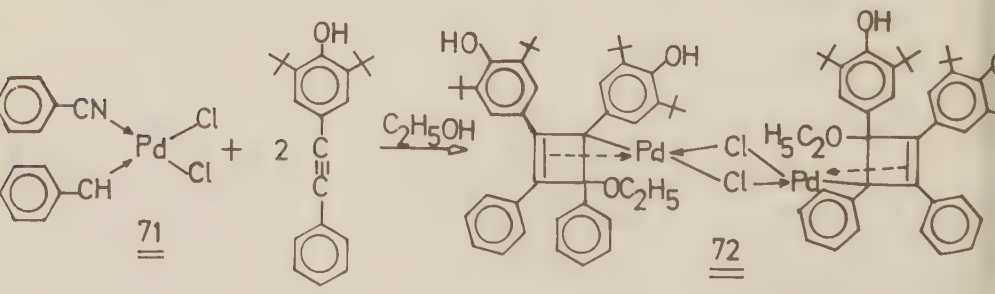
Wie aber soll der Mechanismus der Reaktion aussehen? Mit Sicherheit kann man 68 als Zwischenprodukt ausschließen, d.h. 3a reagiert nicht wie ein Butadien. Man wird einen dreistufigen Prozess annehmen müssen: im ersten Schritt addiert sich das Dichlorphenylphosphin in üblicher Weise nucleophil an die Chinonmethid-Doppelbindung und bildet das Zwitterion A. Der nächste Reaktionsschritt könnte dann die Ringerweiterung zu B und Ladungsausgleich zum Phospholen 70 sein, aus dem sich mit dem Wasser der alkalischen Oxidationslösung das Oxo-Phospholen 69 bilden kann. Da im Zwitterion A kein Proton zur Abspaltung zur Verfügung steht, muß man hier also einen anderen Reaktionsmechanismus annehmen als bei der Addition von H_2O, Mesidin und H_2S an 3a. Der Schritt A ⟶ B wird ermöglicht durch die Fähigkeit des Phosphors zur Oktettaufweitung.

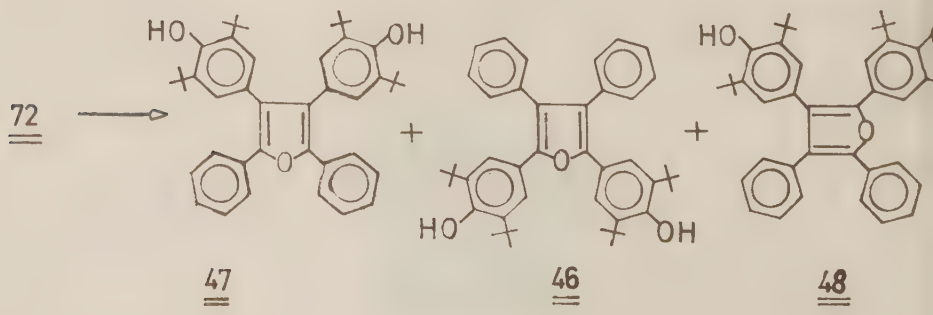


g. Vergleichssynthesen für die unter II.f beschriebenen heterocyclischen Verbindungen

Die unabhängige Synthese einer der heterocyclischen Fünfringverbindungen sollte neben der oben erwähnten Röntgenstrukturanalyse den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Struktur erbringen. Im Falle des Furans 46 könnte dadurch beispielsweise die isomere Strukturmöglichkeit 47 ausgeschlossen werden. Das Ergebnis dieser einen Vergleichssynthese könnte dann auf die übrigen Heterocyclen übertragen werden, die laut spektroskopischer Befunde und nach ihrer Bildungsweise zum gleichen Strukturtyp gehören.

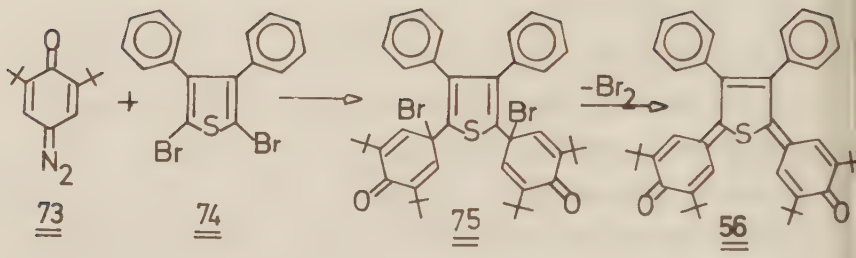
α. Zur Darstellung des Furanderivats 46 wurde folgender Weg versucht:



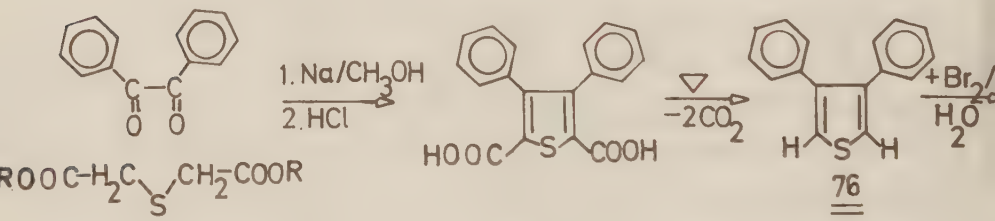


Bis-(benzonitril)-palladiumchlorid 71 sollte mit dem Phenylacetylenphenol 14a in Gegenwart von Äthanol zu einem Komplex mit der Struktur 72 reagieren[60]. Mit Brom könnte dieser Komplex dann zum Furan 46 oxidiert werden.
Dieser Syntheseweg hat allerdings zwei schwerwiegende Nachteile: zum ersten ist es nicht sicher, ob im Palladiumkomplex die Phenolreste cis-ständig angeordnet werden und zum zweiten könnten auch hier wieder prinzipiell verschiedene Furan-Isomere entstehen.
Bei der Umsetzung der Ausgangsverbindung 71[61] mit dem Phenylacetylenphenol 14a entstand eine dunkelrote feinkristalline Substanz. Ihr IR-Spektrum (Bande bei 2300 cm^{-1}) zeigt, daß es sich dabei lediglich um einen Acetylenkomplex handelt. Da es weiterhin auch sehr schwierig erschien, spektroskopisch die Struktur des Komplexes 72 (falls sich dieser überhaupt bilden sollte) aufzuklären, wurde die Synthese an dieser Stelle abgebrochen.
Von erheblicher Bedeutung ist jedoch, daß man den nämlichen Acetylenkomplex erhält, wenn man das Diphenyldichinocyclobuten 3a mit 71 umsetzt. Dies kann als ein weiterer Beweis dafür gewertet werden, daß 3a bei höheren Temperaturen im Gleichgewicht mit dem Monomeren vorliegt.

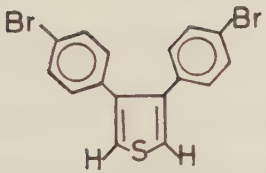
β. Der zweite Versuch galt der Darstellung des Thiolens 56 nach dem folgenden Reaktionsschema[51]:



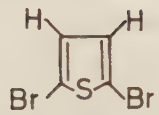
2.6-Di-tert.-butyl-4-diazochinon 73 spaltet bei höherer Temperatur Stickstoff ab und geht in das entsprechende Carben über. Dieses sollte sich an das 2.5-Dibrom-3.4-diphenylthiophen 74 in 2- und 5-Position addieren. Unter Bromabspaltung sollte aus 75 das Thiolen 56 gebildet werden.
Das Dibromthiophenderivat 74 wurde erstmals über folgende Stufen dargestellt[62,63]:



Die Verbindung ist farblos und schmilzt bei 146-148°C. Im Protonenspektrum liegen alle Signale im aromatischen Bereich. Daß bei der Reaktion nicht etwa das 3.4-Di-p-bromphenylthiophen 77 entstanden ist, beweist das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung. Durch Vergleich mit 2.5-Dibromthiophen 78[64],

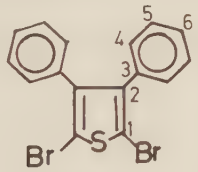


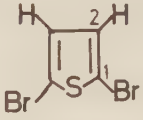
77

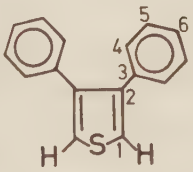


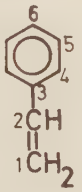
78

3.4-Diphenylthiophen 76 und Styrol[16b] konnten die Signale wie folgt zugeordnet werden:









C_1	109.7	111.4	124.0	113.2
C_2	142.3	130.1	141.7	136.7
C_3	134.5		136.6	138.2
C_4	127.8[a]		126.8[a]	126.7
C_5	130.2[a]		128.9[a]	128.9
C_6	128.1[a]		128.1[a]	128.2

[a]Die Zuordnung wurde in Analogie zum Styrol getroffen; sie ist nicht bewiesen

Tabelle 3: ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen 74 und 76

Die Umsetzung von 74 mit 73 wurde zweimal durchgeführt:

a) Ohne Lösungsmittel, durch Erhitzen der gut durchmischten Komponenten auf 130°C. Die Reaktion verlief heftig unter

Stickstoff- und Bromentwicklung.

b) In trans-Dekalin durch Erhitzen zum Sieden.

In beiden Fällen entstand das Thiolen-(3) 56 nicht unmittelbar, wie es durch den Reaktionsmechanismus nahegelegt wird, sondern erst nach Oxidation des Reaktionsgemischs mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung. Das Additionsprodukt 75 wurde also offensichtlich durch Beiprodukte zunächst zum Bisphenol 60 reduziert.

Die Identität der (nach Oxidation) durch präparative Dünnschichtchromatographie isolierten blauen Verbindung mit 56 wurde durch das Massenspektrum bestätigt. Es zeigt den Molekülpeak bei 642 - und wie bei 56 - einen sehr starken M+2-Peak.

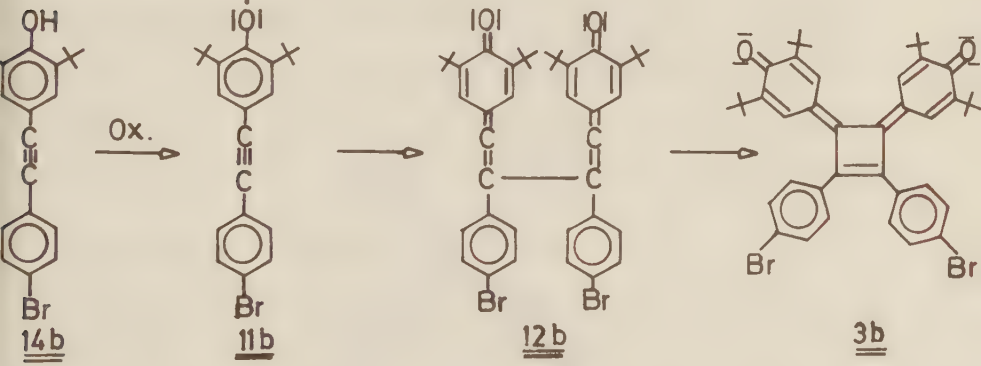
Obwohl die Ausbeute an der gesuchten Verbindung außerordentlich klein ist, hat dieser Versuch doch den Beweis für die Richtigkeit der Struktur 56 erbracht. Bei der gesamten Reaktion sind nämlich Umlagerungen so gut wie ausgeschlossen - der Reaktionsverlauf ist also eindeutig festgelegt.

2. Di-(p-Bromphenyl)-dichinocyclobuten 3b

a. Darstellung und Eigenschaften

Auf die gleiche Weise wie 14a läßt sich auch das Phenol 14b darstellen. Wenn man es unter Luftausschluß oxidiert, so erhält man eine Radikallösung, deren ESR-Spektrum 24 Linien aufweist. Es kann nicht dem Primärradikal 11b zugeschrieben werden, denn für dieses müßte man 3 x 3 Linien erwarten.

die höchstens noch durch die meta-Protonen des Brom-substituierten Phenylrings aufgespalten sein könnten. Vermutlich ist das Primärradikal 11b so instabil, daß es sofort weiterreagiert. Eine ähnliche Überlegung mußte auch im Falle des Radikals 11a angestellt werden[40]. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen den unerwarteten ESR-Spektren beider Radikale und ihrer besonderen Art zu dimerisieren.



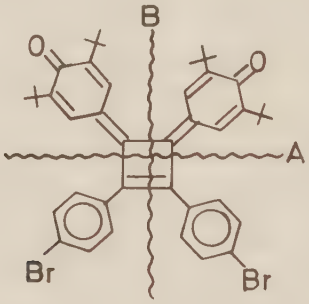
14b 11b 12b 3b

Aus der Radikallösung läßt sich das Bromphenyl-substituierte Dichinocyclobuten 3b isolieren. Es weist, wie nicht anders zu erwarten, in allen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der Stammverbindung 3a auf.

Im IR-Spektrum findet sich die C=O-Valenzschwingung bei 1600 cm^{-1}; sie ist im Vergleich zu 3a leicht nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Der gleiche Effekt tritt bei den übrigen Banden oberhalb 1200 cm^{-1} auf. Für 3b charakteristisch ist die aromatische C-Br-Schwingung bei 1010 cm^{-1} [65].

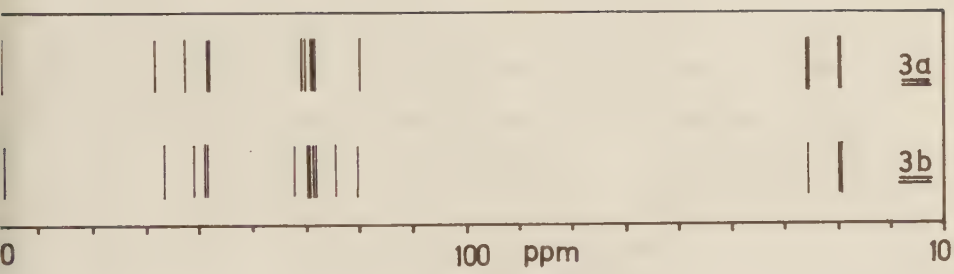
Das UV-Spektrum ist fast identisch mit dem von 3a: es

zeigt eine breite unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 376 nm (3a: 365/375 nm). Im Massenspektrum finden sich zwei Mutterpeaks bei 766/770 und ein M+2-Peak. Das Molekül zerfällt im Massenspektrometer in gleicher Weise wie 3a: ein geladenes Fragment der Masse 432 zeigt den Zerfall nach Weg A an. Daß das Molekül auch nach Weg B zerbricht, beweist ein Peak bei 384 (= $M^+ - M^+/2 + H$). Beide Fragmentierungen scheinen häufiger als bei 3a vorzukommen: die zugehörigen Peaks sind etwa dreimal so intensiv wie bei der nichtbromierten Verbindung.



Im Protonenspektrum sind beide tert.-Butylgruppensignale im Vergleich zu 3a geringfügig (3 bzw. 4 Hz) nach tieferem Feld verschoben und liegen bei τ= 8.94 und 8.71. Im aromatischen Bereich schiebt sich das AB-System der chinoiden meta-Protonen in das AA'-BB'-Multiplett der Brom-substituierten Phenylringe.

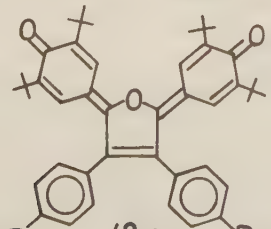
Die ^{13}C-NMR-Daten von 3b lassen sich im Strichspektrum mit denen von 3a vergleichen.



Das Signal bei 124.5 ppm ist sicher dem Kohlenstoffatom zuzuschreiben, das den Bromsubstituenten trägt, denn Brom verursacht an α-C-Atomen eine Hochfeldverschiebung um ca. 5 ppm[16b]. Die übrigen Signale können analog zu 3a zugeordnet werden, womit die cyclische Struktur von 3b bewiesen ist.

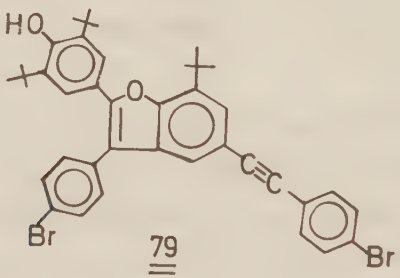
b. Reaktionen

Anhand der Umsetzung der Verbindung 3b mit Methanol in Gegenwart von Trifluoressigsäure sollte geprüft werden, ob ihre Reaktionsfähigkeit vergleichbar ist mit der von 3a.
Es entsteht auch tatsächlich nach Oxidation der Reaktionslösung das Dihydrofuranderivat 49a, ein violettes Pulver, dessen Spektren denen von 49 außerordentlich ähnlich sind.



49a

Überraschenderweise konnte bei der nämlichen Reaktion aber direkt aus der Reaktionslösung ein weiteres Produkt isoliert werden, dem die Struktur des Furanderivats 79 zugeschrieben werden muß.



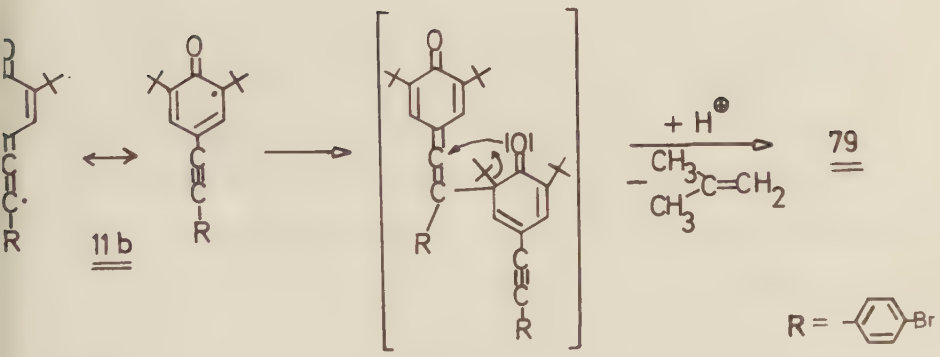
79

Es weist im Protonenspektrum Signale zweier verschiedener Sorten von tert.-Butylgruppen auf: bei τ= 8.40 (9 Protonen) und bei 8.53 (18 Protonen). Bei τ= 4.67 erscheint die Absorption der OH-Gruppe, zwischen τ= 2.47 und 2.74 absorbieren insgesamt 12 aromatische Protonen.

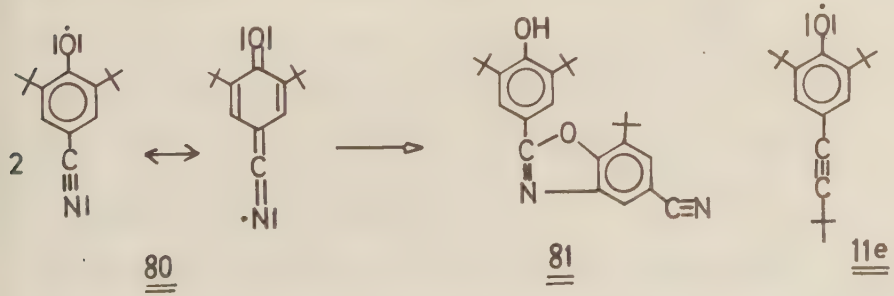
Im IR-Spektrum findet sich eine scharfe CH-Bande bei 3580 cm^{-1} und eine Acetylenschwingung bei 2200. Die aromatische C-Br-Absorption erscheint bei 1010 cm^{-1} [65].

Das Massenspektrum zeigt den Mutterpeak bei 710/714, was einer Spezies vom Molekulargewicht 766/770 entspricht, die Isobutylen verloren hat.

Die Bildung dieser Verbindung 79 kann nur erklärt werden durch die Annahme, daß 3b bereits in siedendem Methanol in das Ausgangsradikal 11b dissoziiert. Zwei Monomere können sich dann in der Weise verknüpfen, daß ein ortho-chinolides



Dimeres entsteht. Dieses reagiert unter Isobutylenabspaltung und Aufnahme eines Protons zu 79 weiter. Solche Reaktionen sind bekannt: sie wurden zuerst beim 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenoxyl 80 gefunden, das auf diese Weise das Benzoxazol 81 ergibt[66]. In der gleichen Weise reagiert auch das Radikal 11e, wenn man es in Benzol oder Methanol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt[13].

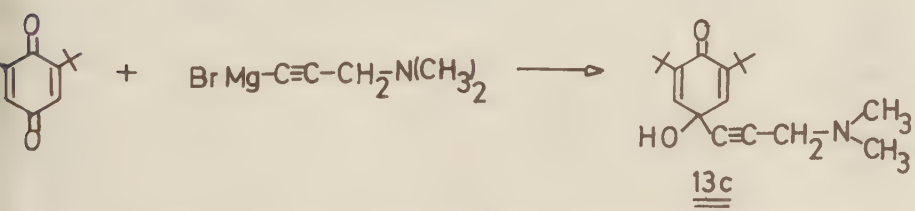


Zwar war auch bei 3a ein Dissoziationsgleichgewicht gefunden worden, doch scheint dort der Zerfall in Radikale erst bei Temperaturen oberhalb 100° einzusetzen. Ein zu 79

analoges Produkt konnte jedenfalls nie gefunden werden. Der größeren thermischen Labilität der Bromverbindung 3b würde auch ihr Verhalten im Massenspektrometer entsprechen: wie bereits erwähnt, zerfällt sie etwa 3 mal häufiger in ihre Hälften als 3a.

III. ALLEN-ÄTHER

Der Vergleich der beiden aromatisch substituierten Dichinocyclobutene 3a und 3b zeigt, daß die Substituenten am Cyclobutenring offenbar die thermische Rückdissoziation zum Acetylenphenoxyl beeinflussen. Daher, und weil bei den aromatisch substituierten Dichinocyclobutenen die Zuordnung der ^{13}C-NMR-Daten Schwierigkeiten bereitet und zuweilen nicht ganz eindeutig ist, wurde versucht, anstelle der Phenylringe aliphatische Reste ins Molekül einzuführen. Da es möglich schien, entsprechend substituierte Ausgangsphenole auf die gleiche Weise wie 14a und 14b zu synthetisieren, wurde zunächst das Chinol 13c dargestellt. Man erhält es aus 2.6-Ditert.-butyl-p-benzochinon und Dimethylaminopropin-magnesiumbromid in 74 %iger Ausbeute.



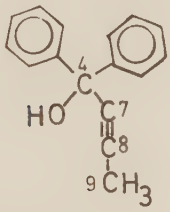
13c

Sein ^{13}C-NMR-Spektrum konnte mit Hilfe einer Off-resonance-Messung und durch Vergleich mit Chinol 13f[67] gedeutet werden. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Zum weiteren Vergleich werden auch noch die Daten der Acetylenverbindung 82[68a] aufgeführt.

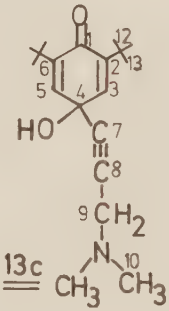
Leider ergab die Reduktion von 13c nicht das gewünschte Phenol 14c. Das Massenspektrum der entstandenen Verbindung zeigt, daß das Molekül zwei Wasserstoffatome mehr als die Ausgangsverbindung enthält. Im Protonenspektrum spalten die tert.-Butylgruppensignale auf, im olefinischen Bereich ab-

sorbiert nur noch ein einziges Proton.

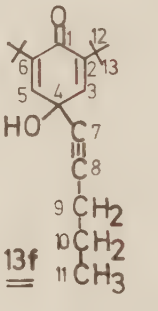
Das ^{13}C-NMR-Spektrum beweist schließlich, daß es sich um das Cyclohexenonderivat 83 handeln muß. Auch hier konnte die Zuordnung der Signale durch Off-resonance-Messungen erhärtet werden.



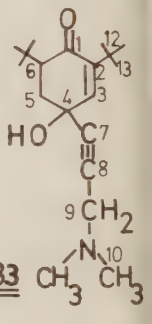
82



13c



13f



83

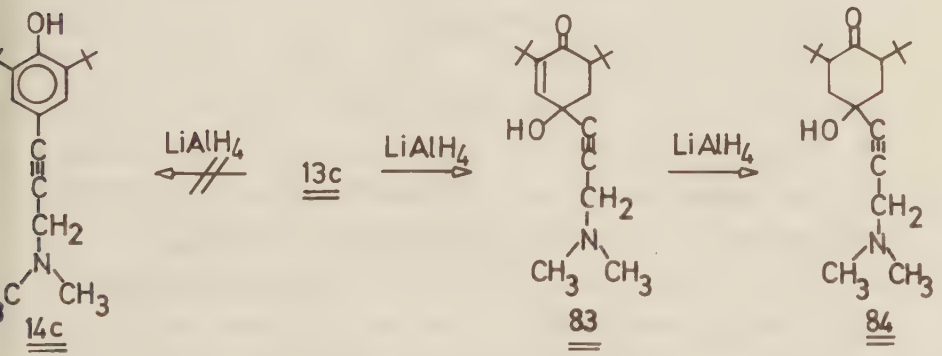
	82	13c	13f	83
C_1		185.6	185.9	202.0
$C_{2,6}$		144.7	144.9	148.3;52.1
$C_{3,5}$		139.4	139.2	138.0;39.5
C_4	74.1	62.0	63.0	64.1
C_7	82.3	76.9	79.0	78.6
C_8	83.4	85.3	85.3	89.9
C_9	3.3	47.4	21.8	48.0
C_{10}		43.3	20.7	44.2
C_{11}			13.3	
C_{12}		34.5	34.6	34.9;32.6
C_{13}		29.2	29.3	29.6;27.4

Tabelle 4: ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen 13c und 83

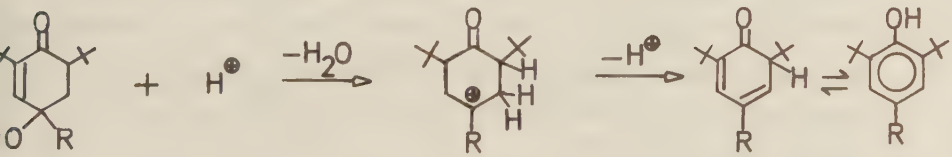
Im Chinol 13c ist also statt der Carbonylgruppe die vinyloge

Doppelbindung reduziert worden. Um ganz sicher zu gehen, wurde 83 nochmals unter den gleichen Bedingungen mit $LiAlH_4$ umgesetzt wie zuvor 13c.

Das Reaktionsprodukt zeigt kein olefinisches Proton mehr, die Signale der tert.-Butylgruppen fallen wieder zusammen, das Massenspektrum beweist die Aufnahme zweier weiterer Wasserstoffatome. Es wurde also unter Beibehaltung der Carbonylgruppe (C=O-Bande bei 1710 cm^{-1}) die verbliebene Doppelbindung reduziert und das Cyclohexanon 84 gebildet.



Versuche, 83 unter sauren Bedingungen zum Phenol 14c zu dehydratisieren, schlugen fehl.

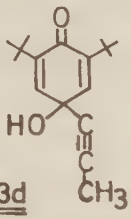


$R = -C{\equiv}C-CH_2-N(CH_3)_3$

Ebenso führten Versuche mit anderen Reduktionsmitteln ($NaBH_4$, $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in CH_3COOH) nicht zum Ziel: zwar konnten dünnschichtchromatographisch Spuren des Phenols 14c nach-

gewiesen werden, doch erwies sich die Abtrennung aus dem Gemisch als undurchführbar.

Warum hat nun das Chinol 13c nicht in der gewünschten Weise reagiert? Eine ganze Reihe anderer aliphatisch substituierter Acetylenchinole lassen sich ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden Phenolen reduzieren, lediglich das Chinol 13d ergibt als Nebenprodukt (3 %ige Ausbeute) ein analoges Cyclohexenonderivat.



13d

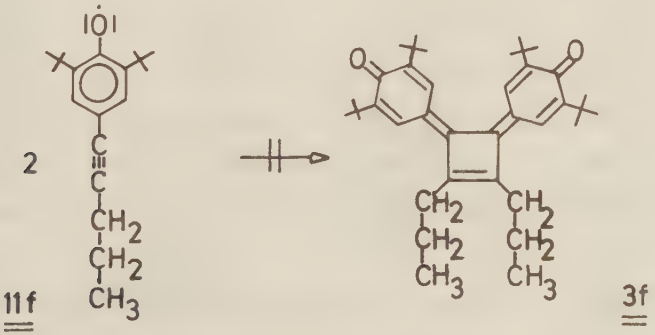
Wollte man den Einfluß der Dimethylaminogruppe als Erklärung heranziehen, so müsste dem entgegengehalten werden, daß die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Atome des chinoliden Rings von 13c praktisch identisch sind mit denen anderer aliphatisch substituierter Acetylenchinole. Das rührt daher, daß CC-Dreifachbindungen offenbar nicht in der Lage sind, Substituenteneffekte an ein benachbartes sp^3-Kohlenstoffatom wirksam weiterzuleiten[67]. Damit sind auch die Elektronendichten an den einzelnen Kohlenstoffatomen im Ring etwa gleich und man sollte deshalb auch gleiches Reaktionsverhalten erwarten.

Man kann sich aber vorstellen, daß sich zwischen der Dimethylamino-, der OH-Gruppe und dem reduzierenden Agens eine Art Komplex ausbildet, wodurch die OH-Gruppe blockiert wird.

Das IR-Spektrum unterstützt diese Annahme: die OH-Bande liegt bei 3050 cm^{-1}, in einem Frequenzbereich also, in dem üblicherweise die OH-Gruppe in intramolekularen Chelat-Wasserstoffbrücken absorbiert[53].

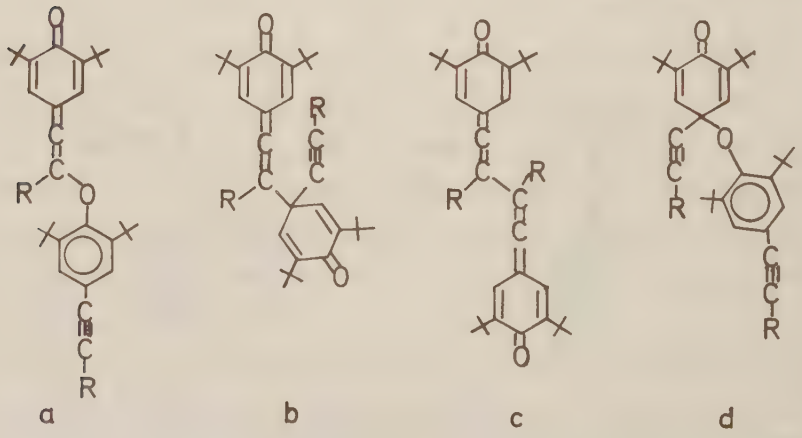
Die Versuche, das Phenol 14c darzustellen, wurden schließlich eingestellt. Aussichtsreicher erschien die Dimerisierung des Phenoxyls 11f, das in 4-Stellung einen n-Pentinylrest trägt.

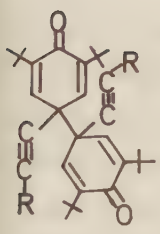
Das zugehörige Phenol 14f lässt sich ohne weiteres durch $LiAlH_4$-Reduktion aus dem entsprechenden Chinol darstellen. Die Oxidation von 14f führt zum Radikal 11f, welches das erwartete ESR-Spektrum ergibt, nämlich 3 x 3 Linien[13]. Nach Aufarbeitung der Radikallösung erhält man eine gelbe kristalline Substanz, die bei 135-137° unter Zersetzung schmilzt. Bereits dies ist ein Hinweis darauf, daß nicht das Cyclobuten 3f vorliegen kann.



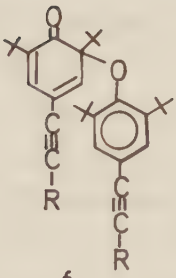
Das Massenspektrum zeigt zwar mit einem Mutterpeak bei der Masse 542 und mit einem Fragment bei m/e 271, daß ein einfaches Dimeres des Radikals vorliegen muß. Ebenso finden

sich neben den Signalen von aliphatischen Protonen des Pentinylrestes im NMR-Spektrum zwei verschiedene tert.-Butylsignale, aber man erhält zwei Singuletts für aromatische bzw. chinoide meta-Protonen.
Das IR-Spektrum zeigt eine mittelstarke Allenbande bei 1910 und die Andeutung einer Acetylenbande bei 2220 cm^{-1}.
Damit ist klar, daß 11f in anderer Weise dimerisiert als 11a oder 11b. Im Prinzip gibt es für Radikale des Typs 11 neun Möglichkeiten der Dimerisierung - je nachdem, ob die Verknüpfung der Monomeren über den Sauerstoff oder über den ortho-, para- oder Allenkohlenstoff erfolgt. Da wegen der sperrigen tert.-Butylgruppen eine ortho-ortho-Verknüpfung ohne anschließende Weiterreaktion unwahrscheinlich ist, verbleiben als restliche acht Möglichkeiten die Strukturen 85 a-h.

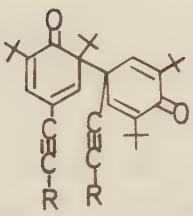




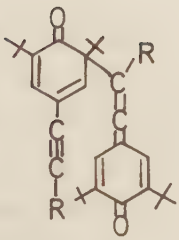
e



f



g



h

85

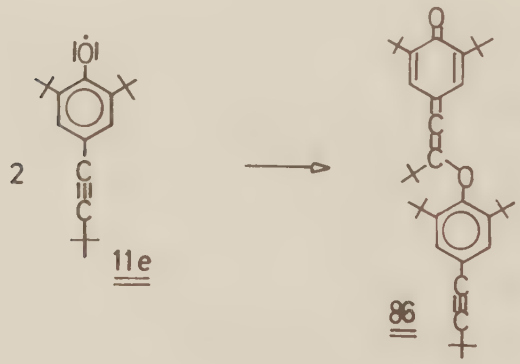
R= $-CH_2-CH_2-CH_3$

85 d, e, f und g scheiden deswegen aus, weil sie keine Allengruppierung aufweisen. In 85e müssten überdies die tert.-Butylgruppen im NMR-Spektrum ein Signal ergeben, während man für 85b - wie für alle ortho-verknüpften Strukturen - drei tert.-Butylsignale im Verhältnis 1:1:2 erwartet. 85c wäre die Vorstufe zu 3f und dürfte als symmetrisches Molekül jeweils nur eine Sorte von tert.-Butyl- und meta-Protonen zeigen. Gegen 85b sprechen folgende Argumente:

1. Man müsste im Protonenspektrum zwei Signale für je zwei chinoide meta-Protonen finden, die üblicherweise oberhalb $\tau = 3$ absorbieren. Die Tieffeldverschiebung eines der beiden Singuletts nach $\tau = 2.8$ deutet auf aromatische meta-Protonen hin.

2. Im ^{13}C-NMR-Spektrum müssten zwei Carbonylkohlenstoffe absorbieren. Ihre Shiftdifferenz dürfte aber nur sehr klein sein, da para-ständige Substituenten praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Carbonylkohlenstoffatome haben. Man findet aber nur ein Signal bei 185.2 ppm.

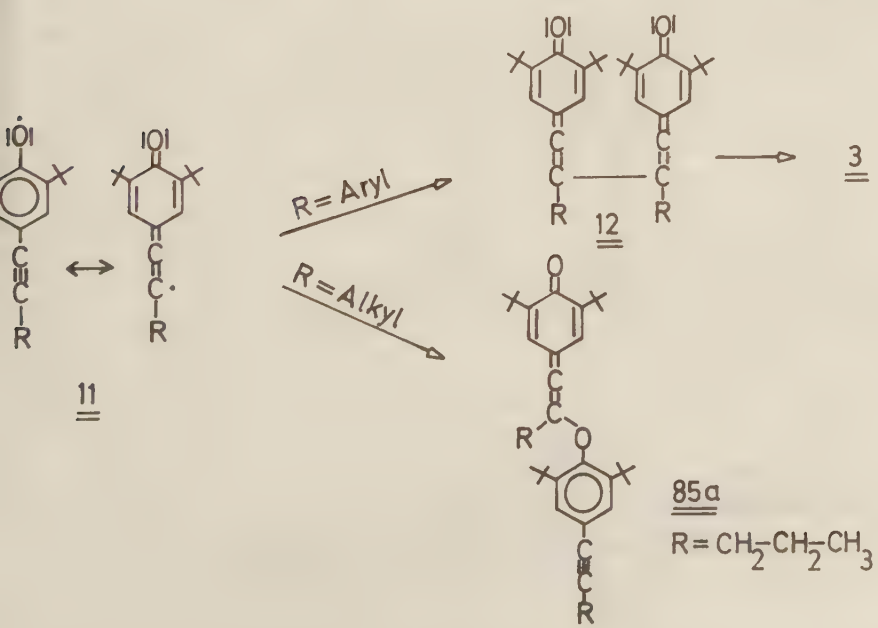
3. Die Verbindung 85b besitzt ein quartäres C-Atom im chinoliden Ring. Solche C-Atome absorbieren zwischen 60 und 90 ppm[67]. In diesem Bereich finden sich aber lediglich die Signale der Acetylenkohlenstoffe bei 81.0 und 88.9 ppm. Aus diesen Gründen muß dem Dimerisierungsprodukt des Radikals 11f die Struktur 85a zugeschrieben werden.
In gleicher Weise dimerisiert auch das Radikal 11e und ergibt den entsprechenden Allenäther 86[13].



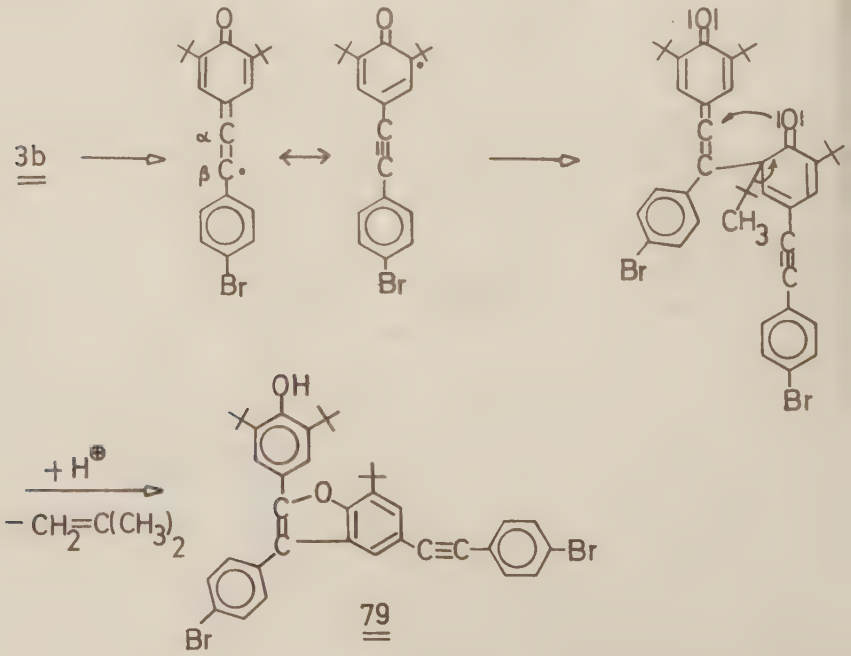
IV. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Syntheseweg für 3a und 3b eröffnet sich eine neue einfache Möglichkeit, symmetrische Dichinocyclobuten-Verbindungen darzustellen. Allerdings scheint die Anwendung dieser Methode zunächst auf aromatisch substituierte Vierringe beschränkt zu sein. In diesen Fällen dimerisieren nämlich die Ausgangs-Phenoxyradikale in der gewünschten Weise zu Bis-allenen 12, den unmittelbaren Vorstufen der Cyclobutene.

Anders reagieren die beiden untersuchten Phenoxyle, die aliphatische Reste an der Acetylengruppe tragen: hier entstehen durch Verknüpfung des Sauerstoffs mit dem β-Kohlenstoffatom Allenäther des Typs 85a. Offenbar vermögen aromatische Reste infolge ihres mesomeren Effektes die Elektronen-



dichte am β-Kohlenstoffatom besser zu stabilisieren, sodaß die Verknüpfung zweier Monomerer nur an dieser Stelle erfolgt. Die Reaktion der Bis-allene 12 zu den Cyclobutenen 3 ist ein thermisch erlaubter konrotatorischer Prozess. Während aber bei den bisher bekannten Cycloadditionen von Bis-allenen - von einer kürzlich beschriebenen Ausnahme[68b] abgesehen - Reaktionstemperaturen von 150° und mehr nötig waren[10,11,12], verläuft die entsprechende Reaktion in unserem Fall bereits bei Zimmertemperatur. Die entstehenden Dichinocyclobutene dissoziieren in der Hitze teilweise wieder in die Ausgangskomponenten 11. Hierbei zeigen sich aber Unterschiede zwischen 3a und 3b. Während die Stammverbindung 3a erst bei Temperaturen über 100°C in die Phenoxyle zerfällt, setzt die Rückdissoziation bei der bromierten Verbindung 3b bereits unterhalb dieser Temperatur ein. Dies zeigt die Entstehung des Furanderivats 79 beim Erhitzen von 3b in siedendem Methanol.

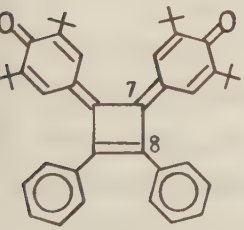


79

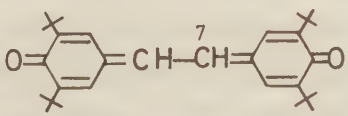
Die Bildung von 79 kann nur durch Rückdissoziation und Bindungsneuknüpfung C_{ortho}-C_{β} erklärt werden. Unter den gleichen Bedingungen konnte im Fall 3a eine analoge Verbindung nicht gefunden werden.

Aus der Tatsache, daß in den Dichinocyclobutenen der Vierring aus lauter sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, folgt zwangsläufig die Frage nach der Beziehung dieser Verbindungen zum Cyclobutadiensystem.
Die physikalisch-chemischen Untersuchungen führen zu folgendem Ergebnis:

1. In den UV-Spektren der orangefarbenen Verbindungen 3a und 3b liegen die Absorptionsmaxima bei 365/375 nm und damit längerwellig als bei echten Cyclobutadienen[69]. Dies muß sicher auf die chromophoren Chinonmethid-Gruppen zurückgeführt werden. Andererseits aber absorbieren 3a und 3b deutlich kürzerwellig als das Bis-chinonmethid 17 (450 nm). Man kann daraus jedoch kein sicheres Argument für oder wider eine Verwandtschaft zum Cyclobutadiensystem ableiten.



3a



17

87

2. Das gleiche gilt für die Ergebnisse der ^{13}C-NMR-Spektroskopie. Im Cyclobuten 3a absorbieren die Vierringatome 7 und 8 bei

152.4 bzw. 158.0 ppm, in 3b bei 150.9 bzw. 156.3 ppm. Da die chemischen Verschiebungen ungesättigter Kohlenstoffatome im wesentlichen von der π-Dichte bestimmt werden[67], folgt zunächst daraus, daß die π-Elektronenverteilung im Cyclobuten-Vierring unsymmetrisch ist. Die Vierring-Kohlenstoffatome absorbieren im gleichen Bereich wie die des Cyclobutadiens 8[70]. Doch berechnet sich nach Savitsky[14] auch für das C-Atom 7 der offenkettigen Verbindung 17 ein Wert von 141.5 ppm, wenn man die Wasserstoffatome durch $=C<$ - Fragmente ersetzt.

3. In den Massenspektren von 3a und 3b findet man intensive M+2-Peaks, wie sie für konjugierte Chinonmethide charakteristisch sind[71]. Dementsprechend muß zwischen den beiden Chinonmethidresten der Cyclobutene eine konjugative Wechselwirkung bestehen, die für eine gewisse Delokalisierung der π-Elektronen über den Vierring hinweg spricht.
4. Die Röntgenstrukturanalyse eines push-pull-Cyclobutadiens ergab, daß die Bindungen innerhalb des Vierrings praktisch gleich lang sind. Alle vier Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene und bilden eine Raute[33]. Dagegen ist in 3a der Bindungsabstand zwischen den C-Atomen 7 etwas länger als zwischen C-7/C-8 und C-8/C-8, sodaß der Vierring trapezartig verzerrt ist (vgl. S. 22). Ein C-Atom erhebt sich über die Ebene der drei andern, d.h. der Cyclobutenring ist zusätzlich noch gefaltet. Sowohl die Phenylringe als auch die Chinonmethidreste sind verdrillt und dazuhin noch abgeknickt angeordnet. Deshalb sind die π-Orbitale der beiden exo-ständigen Doppelbindungen etwas aus der Ebene

herausgebogen, sodaß nach der Röntgenstrukturanalyse eine gewisse Delokalisierung der π-Elektronen über den Vierring zwar vorhanden, aber sicher kleiner ist als bei einem echten Cyclobutadien.

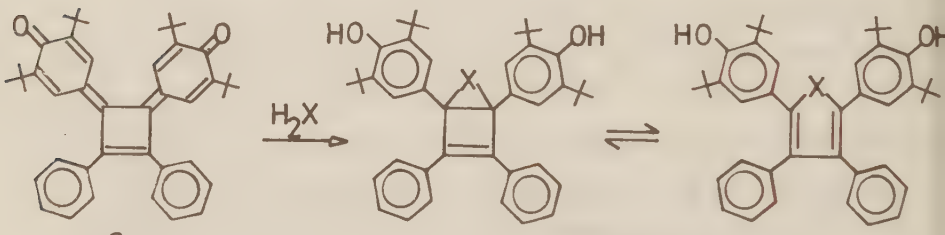
Dies gilt für den Grundzustand der Moleküle. Im Hinblick auf obige Fragestellung wurde auch das Reaktionsverhalten der Dichinocyclobutene untersucht.

Charakteristisch für echte Cyclobutadiene ist, daß sie eine starke Tendenz zur Dimerisierung zeigen. Dies gilt selbst noch für das Tri-tert.-butylcyclobutadien[72]. In unserem Fall fehlt ein solches Bestreben vollständig. Die Ursache dafür ist aber sicher weniger in elektronischen als in sterischen Gründen zu suchen: der Raumbedarf der Substituenten ist so groß, daß sich zwei Moleküle gar nicht so weit nähern können, wie es für die Ausbildung des Übergangszustandes der Dimerisierung notwendig wäre.

In manchen Fällen reagiert 3a wie ein normales Chinonmethid: so addiert es beispielsweise Alkohole an die Chinonmethid-Doppelbindung und ergibt auf diese Weise Monochinocyclobutene mit einem Phenolrest (40).

Andere nucleophile Agentien, wie H_2O, Mesidin und H_2S werden dagegen in zwei Reaktionsschritten dergestalt an den Vierring addiert, daß unter Ringerweiterung heterocyclische Verbindungen entstehen: Furan 46, Pyrrol 52 und ein (als Folgeprodukt isoliertes) Thiophen. Um diese Reaktionen sinnvoll erklären zu können, muß man die Bildung intermediärer Cyclobutadienderivate annehmen: des Oxids, des Sulfids und des Imins. Das bedeutet, daß die Dichinocyclobutene im Über-

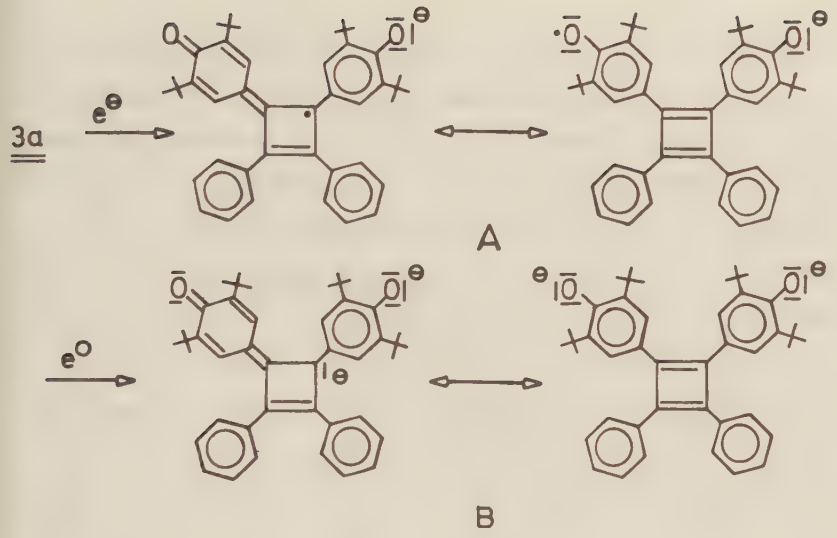
gangszustand dieser Reaktion sich wie echte Cyclobutadiene verhalten. Dies wird gefördert durch die beiden Chinonmethidreste, weil diese ihrerseits leicht zu Phenolen reduziert werden können, wodurch das zweite π-Elektron jeder Exomethylen-Doppelbindung abgesättigt wird.



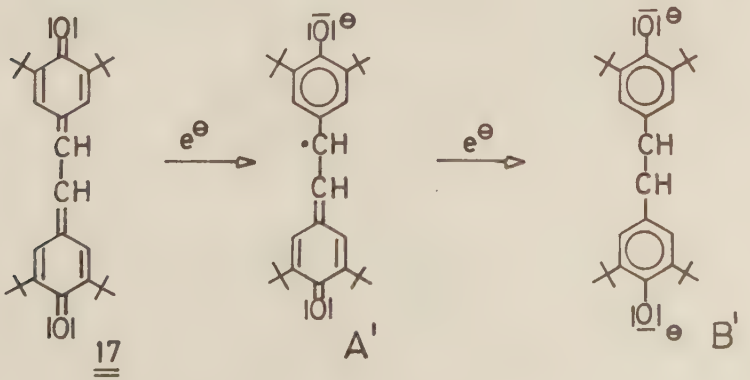
3a

Mechanistisch weniger eindeutig sind die Reaktionen von 3a mit elementarem Schwefel und Selen sowie mit Dichlorphenylphosphin. Zwar entstehen auch hierbei die entsprechenden Heterocyclen; gewisse Hinweise sprechen aber dafür, daß zumindest in den beiden ersten Fällen die Reaktion auch über die monomeren Acetylenphenoxyle 11 verlaufen kann.

Man kann sich dem Cyclobutadien-"Zustand" noch weiter nähern, wenn man 3a polarographisch reduziert: Hierbei entsteht zunächst das Radikalanion A, das auch ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Durch Aufnahme eines weiteren Elektrons bildet sich das Dianion B. Für beide Spezies lassen sich im Grundzustand durch klassische Elektronenverschiebung Cyclobutadienstrukturen formulieren:



Dies sollte sich im Energieinhalt der Ionen A und B ausdrücken. Polarographiert man unter den gleichen Bedingungen die offenkettige Verbindung 17, so stellt man fest, daß hierbei die Reduktion zu A' bzw. B' weniger freie Enthalpie ΔG erfordert als die Reduktion von 3a zu A und B.

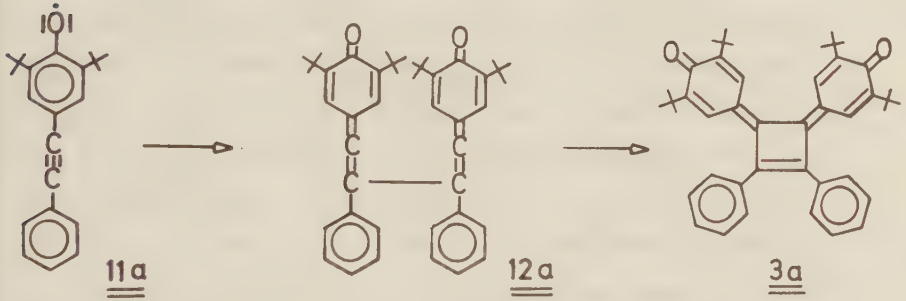


Die Differenz der beiden ΔG-Werte (der Reduktionsschritte 3a ⟶ A und 17 ⟶ A') beträgt 8.5 kcal/Mol, bei den Reduktionsstufen 3a ⟶ B und 17 ⟶ B' beträgt sie 25 kcal/Mol. In diesen Unterschieden drückt sich zweifellos die antiaromatische Destabilisierung der cyclischen Anionen aus. Allerdings lassen sich keine quantitativen Aussagen über die Höhe dieser Destabilisierung machen, weil die Gesamtenergie der betrachteten Systeme nicht bekannt ist. Im Dianion B muß ein zweiter Effekt berücksichtigt werden: bedingt durch die Molekülgeometrie kommen sich hier die beiden negativen Ladungen näher als im Dianion B', was gleichfalls zu einer Energieerhöhung des Systems führen muß.

Zusammenfassend kann man versuchen, die Frage nach der Verwandtschaft der Dichinocyclobutene zu den Cyclobutadienen wie folgt zu beantworten: Im Grundzustand ist die Delokalisierung des 4 π -Systems nur unvollständig ausgeprägt, jedoch zweifellos vorhanden. Bezüglich ihrer Reaktionen vereinigen 3a und 3b in sich die Eigenschaften von Cyclobutadienen und von Chinonmethiden. Durch Reduktion zum Radikalanion und zum Dianion kann man sie schließlich in partielle Cyclobutadiensysteme überführen.

V. ZUSAMMENFASSUNG

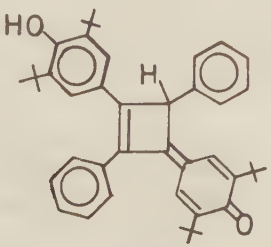
Im ersten Teil dieser Arbeit werden Synthese, Strukturaufklärung und Reaktionen des Diphenyldichinocyclobutens 3a behandelt. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Dimerisierung des Phenoxyradikals 11a und anschließende Cyclisierung des Bisallens 12a.



11a 12a 3a

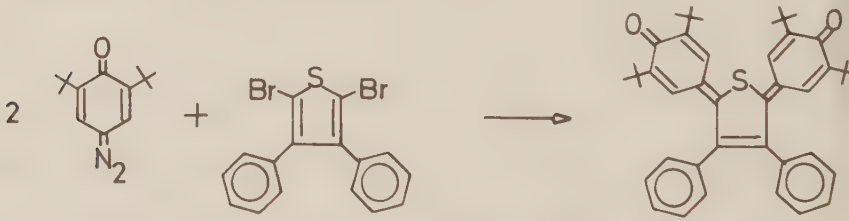
^{13}C-NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse beweisen die cyclische Struktur von 3a.

Zwei Versuche, für 3a eine unabhängige Vergleichssynthese zu entwickeln, führten nicht zum Ziel. Stattdessen entstand in einem Fall das asymmetrische Cyclobuten 28, dessen Struktur mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt wurde.



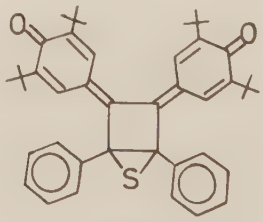
28

Die Reaktionen des Cyclobutens 3a mit verschiedene nucleophilen Agentien wurden untersucht: Alkohole werden nach Art normaler Chinonmethide addiert; dabei entstehen Mono- oder Bisaddukte (40 und 42, siehe Schema 1). Mit H_2O, H_2S und Mesidin werden durch doppelte Addition heterocyclische Fünfringe gebildet (z.B. 46 und 52), die sich ihrerseits zu Dichino-dihydroverbindungen oxidieren lassen (49, 53, 56). Umsetzungen von 3a mit elementarem Schwefel und Selen führen nach Oxidation des Reaktionsgemischs zu 56 und 65, mit Dichlorphenylphosphin ergibt sich die Verbindung 69. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.
Die Strukturen aller neu dargestellter Verbindungen wurden mit Hilfe spektroskopischer Methoden aufgeklärt. Darüberhinaus konnte das Thiolen 56 unabhängig synthetisiert werden:



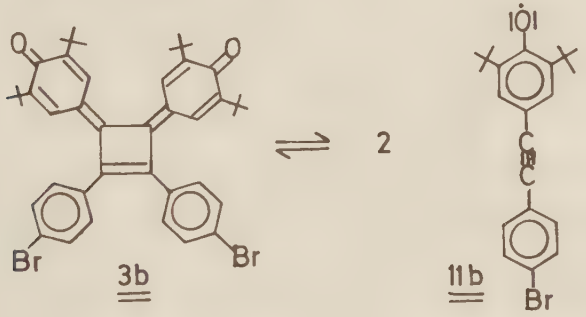
56

Damit ließ sich insbesondere die isomere Struktur 88 als Alternative ausschließen.



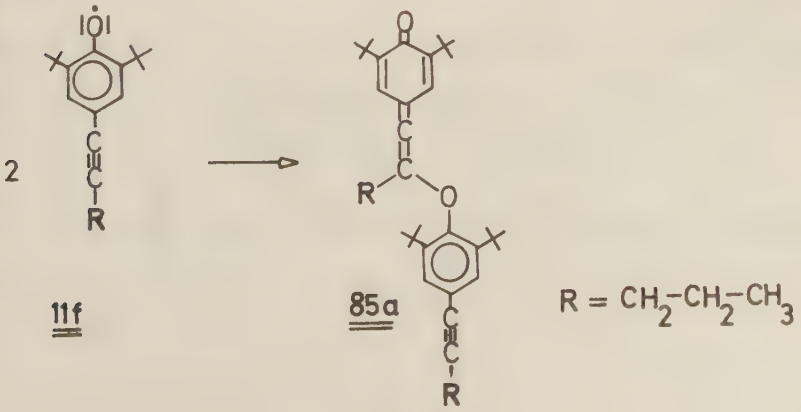
88

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wird die Verbindung 3b beschrieben, die in ihren spektroskopischen Eigenschaften der Stammverbindung 3a außerordentlich stark ähnelt. Ihr chemisches Verhalten läßt allerdings darauf schließen, daß sie im Gegensatz zu 3a bereits bei Temperaturen unter 100°C mit dem monomeren Radikal 11b im Gleichgewicht steht.



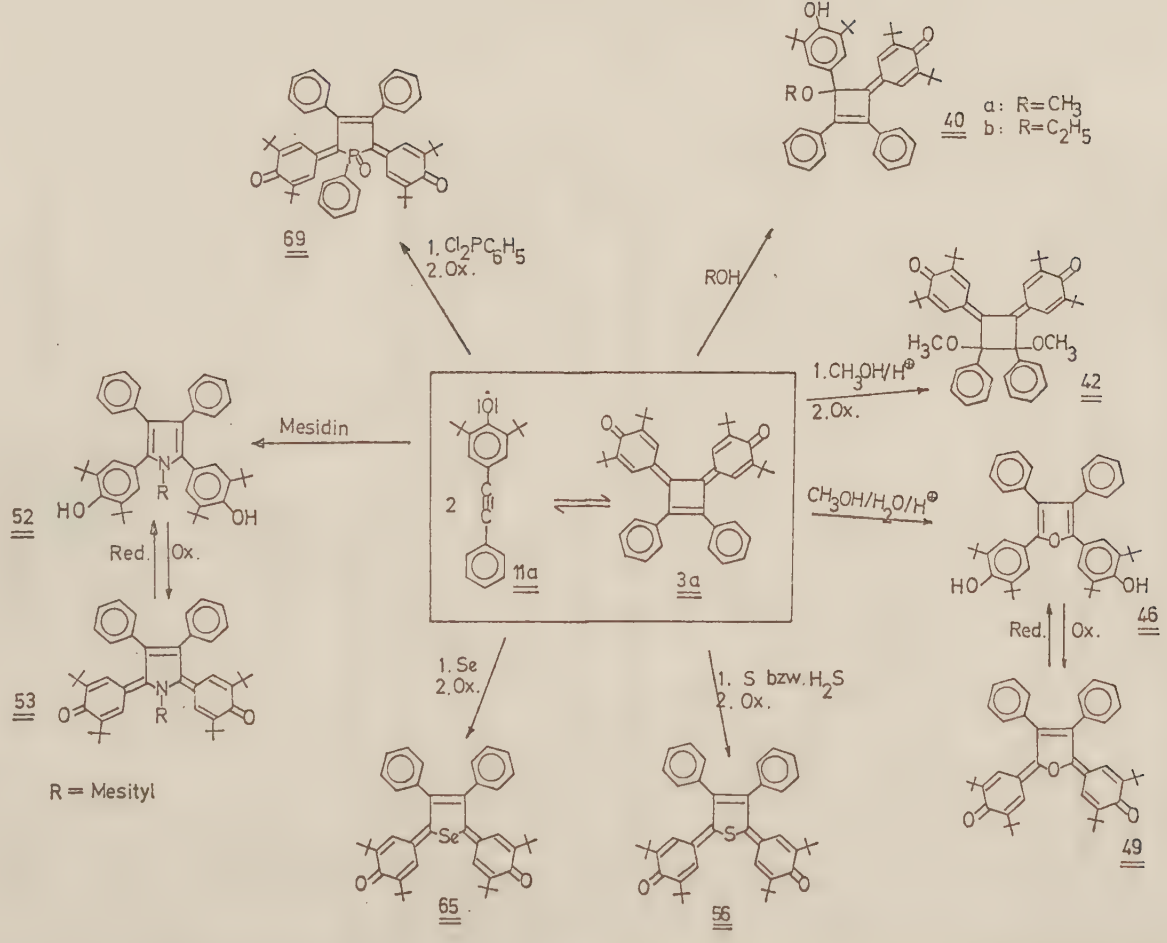
3b 11b

Im dritten Abschnitt wird über die Versuche berichtet, analog zu 3a oder 3b Cyclobutene mit aliphatischen Resten darzustellen. Sie lassen sich deswegen nicht verwirklichen, weil Äthinylphenoxyle mit aliphatischen Substituenten an der Acetylengruppe in anderer Weise dimerisieren als aromatisch substituierte: sie reagieren miteinander unter Bildung von Allenäthern (z.B. 85a).



11f 85a

$R = CH_2-CH_2-CH_3$


OH
RO
40
a: R=CH3
b: R=C2H5
69
1. Cl2PC6H5
2. Ox.
ROH
H3CO
OCH3
42
1. CH3OH/H⊕
2. Ox.
Mesidin
2
11a
3a
CH3OH/H2O/H⊕
HO
OH
52
Red.
Ox.
46
53
R = Mesityl
1. Se
2. Ox.
1. S bzw. H2S
2. Ox.
65
56
49

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt:

IR: Perkin Elmer Spektralphotometer Modell 21 (KBr-Presslinge, Messwerte in cm^{-1}).

UV: Cary 15 der Fa. Varian.

ESR: Varian EPR Spectrometer V 4502 und E 12, beide mit einer Sendefrequenz von 10 GHz.

^{1}H-NMR: Varian A 60A; Messtemperatur 37°C. Lösungsmittel $CDCl_3$, wenn nicht anders vermerkt; TMS als innerer Standard, Messwerte in τ.

PFT-^{13}C-NMR: HFX 90 Multikern Spektrometer (22.63 MHz) der Fa. Bruker. Lösungsmittel und interner Lock $CDCl_3$; Messwerte in ppm, bezogen auf TMS als innerem Standard. Alle Spektren sind ^{1}H-breitbandentkoppelt; bei Off-resonance-Messungen wurde die Linienposition des Entkopplers um ca. 1 kHz vom Zentrum des Protonenspektrums verschoben.

Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI (direkter Einlass, Temperatur 200-300°C, Ionisierungsenergie 70 eV).

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt.

Für dünnschichtchromatographische Trennungen wurden selbstbeschichtete Platten (Kieselgel HF 254/366 der Fa. Merck) verwendet.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die gereinigten Produkte.

2. 2.6-Di-tert.-butyl-4-alkinyl-4-hydroxy-cyclohexadienone-2.5 (Chinole) 13

a) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(2-phenyl-äthinyl)-4-hydroxy-cyclohexadienon 13a

wird nach Ried et al.[73] folgendermaßen dargestellt:
In ca. 200 ml kondensiertem Ammoniak werden bei -45°C nach Zugabe einer Spatelspitze $FeSO_4$ 0.7 g (0.1 g-Atom) Lithium-Schnitzel gelöst. Nach 20 Min. Rühren tropft man 10.2 g (0.1 Mol) Phenylacetylen in absol. Äther zu und rührt einige Zeit nach. Dann werden bei -60°C 11.0 g (50 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in absol. Äther zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei obiger Temperatur zersetzt man mit überschüss. NH_4Cl und verdampft das Ammoniak. Den Rückstand nimmt man in einem Gemisch von 50 ml Essigester, 25 ml Eisessig und 25 ml Wasser auf, trennt die wässrige Phase ab und schüttelt mit Äther aus. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 8.7 g (54 % d.Th.) Fp. 105-106°C

$C_{22}H_{26}O_2$ (322.4) MS: $M^{\oplus}$ 322

IR: OH 3500, C≡C 2240, C=O 1660

^{1}H-NMR: 8.72 (s, 18); 7.56 (s,1); 3.37 (s,2); 2.59-2.70 (m,5)

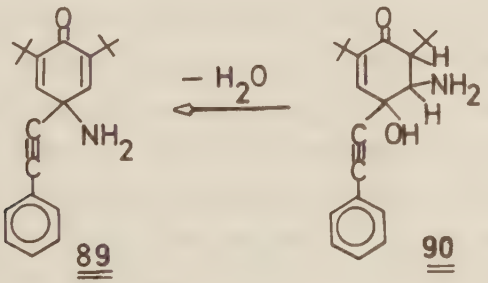
^{13}C-NMR[67]: 29.3 34.8 63.4 84.3 87.3 128.9 131.9 138.3 145.8 185.8

Analyse: Ber. C 81.95 H 8.13

Gef. C 82.14 H 8.23

Beim Umkristallisieren verblieb stets ein in Petroläther un-

löslicher Rückstand, dessen NMR-Spektrum neben den Signalen des Chinols 13a die einer unbekannten, offensichtlich symmetrischen Verbindung zeigt (8.53 (s,18); 3.74 (s,2); 3.66 (s,5)). Aus dem einheitlichen Schmelzpunkt (174-176°), aus Petroläther/Essigester) und aus der Tatsache, daß die NMR-Signale der zwei Verbindungen im Verhältnis 1:1 vorliegen, muß man schließen, daß es sich hierbei um Mischkristalle handelt. Beide Verbindungen müssen demnach ähnliche Struktur aufweisen. Dies würde beispielsweise für das 2.6-Di-tert.-butyl-4-(2-phenyl-äthinyl)-4-amino-cyclohexadienon 89 zutreffen, das aus einem primären Additionsprodukt der Art 90[74] durch Wasserabspaltung und Wanderung der Aminogruppe entstanden sein könnte.



89 90

Versucht man, die Verbindung der mutmaßlichen Struktur 89 säulenchromatographisch (an Kieselgel, Fließmittel Petroläther/Benzol/Aceton 90:10:5) vom Chinol 13a abzutrennen, so bekommt man eine farblose Verbindung, die aber keine Phenyläthinylgruppe mehr enthält. Nach den spektroskopischen Daten könnte es sich entweder um das Aziridin 15 oder um

das isomere Epoxid 16 handeln (s.S. 6).

$C_{14}H_{21}NO_2$ (235.3) MS: $M^{\oplus}$ 235 Fp. 134-136°

IR: CH 2990, C=O 1685

^{1}H-NMR: 8.73 (s,9); 8.68 (s,9); 8.54 (d,1); 3,46 (s,2)

Analyse: Ber. C 71.46 H 8.99 N 5.95

C 71.24 H 9.16 N 5.95

Chinol 13a kann auch über eine Grignard-Reaktion dargestellt werden[75]. Dazu tropft man zu einer siedenden Lösung von 20.4 g (200 mMol) Phenylacetylen in absol. THF unter Stickstoff eine Grignard-Lösung aus 4.8 g (0.2 g-Atom) Magnesium und 22.0 g (200 mMol) Äthylbromid. Dieses Gemisch versetzt man dann tropfenweise mit einer Lösung aus 35.2 g (160 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in absol. THF. Man erhitzt 3 Std. am Rückfluß, hydrolysiert mit NH_4Cl-Lösung, trennt die wässrige Phase ab und schüttelt mit Äther aus. Die organische Phase wird mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Den öligen Rückstand, der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt, digeriert man mit Petroläther, worauf 13a auskristallisiert.

Ausbeute: 14.1 g (27 % d.Th.)

b) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(2-p-bromphenyläthinyl)-4-hydroxy-cyclohexadienon 13b

wird analog zu 13a in flüssigem Ammoniak aus 10.0 g (60 mMol) p-Bromphenylacetylen, 0.39 g (0.06 g-Atom) Lithium und 5.5 g (25 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon dargestellt. Nach

säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Fließmittel Petroläther/Äther in steigender Menge) erhält man ein farbloses Öl, das ohne Reinigung weiter verarbeitet wird.
Ausbeute: 6.4 g (64 % d.Th.)

) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(dimethylamino-propinyl)-4-hydroxy-cyclohexadienon 13c

wird analog zu 13a, ausgehend von 4.8 g (0.2 g-Atom) Magnesium, 22.0 g (200 mMol) Äthylbromid, 16.6 g (200 mMol) Dimethylaminopropin und 35.2 g (160 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in einer Grignard-Reaktion dargestellt.
Ausbeute: 35.6 g (74 % d.Th.) Fp. 138-140° (aus Petroläther)
$C_{19}H_{29}NO_2$ (303.5) MS: $M^{\oplus}$ 303
IR: OH 3050, CH 2930, N-CH_3 2750, C=O 1660
^{1}H-NMR: 8.79 (s,18); 7.79 (s,6); 6.80 (s,2); 5.68 (s,1); 3.56 (s,2)
Analyse: Ber. C 75.21 H 9.63 N 4.62
Gef. C 75.03 H 9.78 N 4.73

) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(pentinyl)-4-hydroxy-cyclohexadienon 13f

erhält man analog zu 13a aus 0.7 g (0.1 g-Atom) Lithium, 6.8 g (100 mMol) Pentin und 11.0 g (50 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon in flüssigem Ammoniak.
Ausbeute: 11.0 g (76 % d.Th.) Fp. 105-106° (aus Petroläther)
$C_{19}H_{28}O_2$ (288.4)
IR: OH 3500, C≡C 2220, C=O 1660

^{1}H-NMR: 8.92-9.19 (m,3); 8.78 (s, 18); 8.30-8.62 und 7.68-7.91 (m,4); 7.65 (s, 1); 3.45 (s,2)

^{13}C-NMR[67]: 13.3 20.7 21.8 29.3 34.6 63.0 79.0 85.3 139.2 144.9 185.9

Analyse: Ber. C 79.12 H 9.79

Gef. C 79.34 H 10.04

3. 2.6-Di-tert.-butyl-4-alkinyl-phenole 14

a) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(2-phenyl-äthinyl)-phenol 14a

erhält man durch Reduktion des Chinols 13a nach folgender Vorschrift[76]: Ein 5-molarer Überschuß der benötigten Menge $LiAlH_4$ wird unter Stickstoff in absol. Äther vorgelegt. Dazu werden 8.1 g (25 mMol) Chinol 13a, in absol. Äther gelöst, so zugetropft, daß die Lösung gerade siedet. Dann erhitzt man 3 Std. lang unter Rückfluß, hydrolysiert unter Eiskühlung zunächst mit Wasser, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt und gibt dann soviel 10%ige Schwefelsäure dazu, daß sich der Aluminiumhydroxydniederschlag gerade löst. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Äther ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den öligen Rückstand mit Petroläther: das Phenol 14a fällt aus und wird aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 4.4 g (57 % d.Th.) Fp. 113-115°

$C_{22}H_{26}O$ (306.4)

IR: OH 3620; C≡C 2225

NMR (CS_2): 8.58 (s, 18); 4.83 (s, 1); 2.80 (s,2); 2.74 (m, 5)

Analyse: Ber. C 86.23 H 8.55
Gef. C 86.45 H 8.59

b) 2.6-Di-tert.-butyl-4-(2-p-bromphenyläthinyl)-phenol 14b

wird analog zu 14a durch Reduktion von 6.4 g (16 mMol) 13b mit $LiAlH_4$ gewonnen.

Ausbeute: 2.6 g (42 % d.Th.); Fp. 147-149° (farblose Kristalle)

$C_{22}H_{25}BrO$ (385.4) MS: $M^{\oplus}$ 384/386

IR: OH 3530, CH 2950, C≡C 2190, C-Br 1008

NMR (CS_2): 8.60 (s, 18); 4.88 (s, 1); 2.88 (s, 2); 2.77 (AA'BB'-System, 4)

Analyse: Ber. C 68.56 H 6.54 Br 20.73
Gef. C 68.62 H 6.64 Br 20.58

c) 2.6-Di-tert.-butyl-4-pentinyl-phenol 14f

läßt sich genauso wie 14a durch Reduktion von 6.7 g (23 mMol) des entsprechenden Chinols 13f darstellen.

Ausbeute: 3.7 g (59 % d.Th.); Fp. 52-53° (farblose Kristalle)

$C_{19}H_{28}O$ (272.4)

IR: OH 3620; Raman: C≡C 2222 und 2239

NMR (CS_2): 8.96 (m, 3); 8.62 (s, 18); 7.72 und 8.39 (m, 4); 5.0 (s, 1); 2.97 (s, 2)

Analyse: Ber. C 83.77 H 10.36
Gef. C 83.67 H 10.50

4. 1-Oxo-2.6-di-tert.-butyl-4-hydroxy-4-(dimethylamino-propinyl)-cyclohexen-(5) 8a

erhält man statt des gewünschten Phenols 14c, wenn man 10 g

(33 mMol) Chinol 13c analog zu 13a mit $LiAlH_4$ reduziert.

Ausbeute: 3.9 g (39 % d.Th.) Fp. 128-131° (aus n-Heptan)

$C_{19}H_{31}NO_2$ (305.5) MS: $M^{\oplus}$ 305

IR: OH 3050, CH 2900, C=O 1680

^{1}H-NMR: 8.97 (s, 9); 8.81 (s, 9); 7.70 (s, 6); 6.73 (s, 2); 6.97-8.22 (m, 3); 3.65 (d, 1)

Analyse: Ber. C 74.71 H 10.23 N 4.59

Gef. C 75.03 H 10.04 N 4.68

5. 2.6-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-4-(dimethylaminopropinyl)-cyclohexanon 84

erhält man, wenn man 1.5 g (5 mMol) 83 mit $LiAlH_4$ weiterreduziert, wie auf S. 86 beschrieben.

Ausbeute: 0.5 g (33 % d.Th.) Fp. 133-136° (aus Petroläther)

$C_{19}H_{33}NO_2$ (307.5) MS: $M^{\oplus}$ 307

IR: OH 3080, CH 2940, C=O 1710

^{1}H-NMR: 9.03 (s, 18); 7.75 (s, 6); 6.82 (s, 2); 7.02-8.33 (m, 6)

Analyse: Ber. C 74.22 H 10.81 N 4.56

Gef. C 74.07 H 10.80 N 4.68

6. Viergliedrige Ringsysteme

a) 1.2-Diphenyl-3.4-bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-cyclobuten 3a

Zu einer Lösung von 60.0 g $K_3Fe(CN)_6$ und 33.6 g KOH in 300 ml Wasser werden 12.2 g (40 mMol) Phenol 14a in 300 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre zugetropft[77]. Man rührt 2 Std. bei Zimmertemperatur, trennt die Phasen, wäscht die rote

Lösung mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petroläther digeriert; die ausgefallene Verbindung kann aus Petroläther oder Cyclohexan umkristallisiert werden und ergibt orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 8.3 g (68 % d.Th.); Fp. 240-241°

$C_{44}H_{50}O_2$ (610.8) MS: $M^{\oplus}$ 610; $M^{\oplus}+2$ 612; 178; 432; 305

IR: C=C (Vierring) 1540, C=O 1650

^{1}H-NMR(CS_2): 8.94 (s, 18); 8.72 (s, 18); 2.73 (Hochfeld-Teil eines AB-Systems, 2); 2.6 (s, 12)

UV: log $\varepsilon_{365/375}$ = 4.88

Analyse: Ber. C 86.51 H 8.25

Gef. C 86.43 H 8.39

) 1.2-Bis-(p-bromphenyl)-3.4-bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-cyclobuten 3b

erhält man wie bei 3a beschrieben, durch Oxidation von 2 g (5 mMol) Phenol 14b mit wässriger alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung.

Ausbeute: 1.1 g (55 % d.Th.); Fp. 256-258° (aus Petroläther)

$C_{44}H_{48}Br_2O_2$ (768.7) MS: $M^{\oplus}$ 766/770; $M^{\oplus}+2$ 768; 432; 384

IR: CH 2900, C=O 1600, C=C (Vierring) 1530, C-Br 1010

^{1}H-NMR: 8.88 (s, 18); 8.66 (s, 18); 2.64 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 4); 2.55 (AA'BB', 8)

^{13}C-NMR: 29.3 29.6 35.6 120.2 124.5 128.2 128.6 129.4 129.8 132.3 148.3 148.8 150.9 156.3 186.1

UV: log ε_{376} = 4.82

Analyse: Ber. C 68.76 H 6.30 Br 20.79

Gef. C 69.01 H 6.16 Br 20.53

c) 1-Phenyl-2-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-4-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-cyclobuten-(1) 28

Man übergießt 1.0 g (3 mMol) reines Phenol 14a mit 10 ml konz. Trifluoressigsäure, rührt das dunkelviolette Gemisch, bis sich alles gelöst hat und dampft anschließend die überschüssige Säure bis fast zur Trockne ab. Der abgekühlte Rückstand wird in Äther aufgenommen. Nach kurzer Zeit fällt die orangerote Verbindung 28 analysenrein aus.

Ausbeute: 0.5 g (50 % d.Th.); Fp. 305-308°

$C_{44}H_{52}O_2$ (612.9) MS: $M^{\oplus}$ 612

IR: OH 3600, CH 2960, C=O 1590, C=C (Vierring) 1528

^{1}H-NMR: 8.98 (s,9); 8.92 (s,9); 8.82 (s,18); 5.15 (s,1); 4.61 (s,1); 3.03 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 2); 2.84 (s,2); 2.48-2.74 (m, 10)

^{13}C-NMR: 29.3 29.8 34.3 35.1 52.3 117.9 123.5 126.C 127.4 127.6 128.4 128.9 134.4 136.2 139.3 141.9 146.1 146.5 154.9 155.8 156.6 184.8

UV: log ε_{429} = 4.79

Analyse: Ber. C 86.23 H 8.55

Gef. C 86.08 H 8.71

Die Oxidation von 28 mit $K_3Fe(CN)_6$/KOH (wie für 3a beschrieben) führt zu einer paramagnetischen kristallinen Verbindung vom Schmelzpunkt 152-156° (28a)

IR: CH 2950, C=O 1570, C=C (Vierring) 1520

ENDOR: a_1=2.66, a_2=1.20, a_3=1.10, a_4=0.46, a_5=0.30, a_6=0.05 Gauß

) 1.2-Diphenyl-3-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-4-methoxy-4-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-cyclobuten 40a

1.0 g (1.6 mMol) 3a werden in Methanol und einigen Tropfen Benzol zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstands mit etwas Petroläther fällt das Methanoladdukt als orangefarbenes Pulver aus.

Ausbeute: 0.6 g (57 % d.Th.); Fp. 222-223° (aus Petroläther)

$C_{45}H_{54}O_3$ (642.9) MS: $M^{\oplus}$ 642

IR: OH 3600, C=C (Vierring) 1540, C=O 1600

^{1}H-NMR (CS_2): 9.10 (s, 9); 8.90 (s,9); 8.65 (s,18); 6.55 (s,3); 5.0 (s,1); 3.10 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 2); 2.60 (s,2); 2.5-2.85 (m,10)

^{13}C-NMR: 29.3 29.7 30.5 34.5 35.4 89.0 118.5 122.5 127.9 128.4 128.8 129.1 129.5 130.4 130.9 131.4 134.1 135.8 147.2 148.6 153.5 156.4 139.3 185.7

UV: log ε_{424} = 4.64

Analyse: Ber. C 84.07 H 8.47
Gef. C 84.29 H 8.28

) 1.2-Diphenyl-1.2-dimethoxy-3.4-bis(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-cyclobutan 42

4.0 g 3a werden in 100 ml CH_3OH, versetzt mit ca.1 ml konz. Trifluoressigsäure, 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Dabei verblasst die orangerote Farbe: die Lösung wird gelblich. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petroläther versetzt, worauf das als Hauptprodukt anfallende Furan 46 auskristallisiert. Die Mutterlauge wird sodann mit wässriger alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung geschüttelt (15 Min.). Nach Trennung

der Phasen wird die organische Phase gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit wenig Petroläther digeriert, worauf 42 als orangefarbene Verbindung auskristallisiert.

Ausbeute: 0.3 g (7 % d.Th.); Fp. 266-270° (aus Petroläther)

$C_{46}H_{56}O_4$ (672.9) MS: $M^{\oplus}$ 672

IR: CH 2930, C=O 1590

NMR: 8.90 (s,18); 8.68 (s,18); 6.18 (s,6); 2.61 (s,10); 2.68 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 4)

UV: log ε_{319} = 4.44; log ε_{364} = 4.50; log ε_{418} = 4.38

Analyse: Ber. C 82.11 H 8.39

Gef. C 81.96 H 8.21

Die nämliche Verbindung 42 entsteht als Nebenprodukt, wenn man Chinol 13a mit konz. Trifluoressigsäure behandelt und nach Verdampfen der überschüssigen Säure den Rückstand in Methanol aufnimmt. Sie läßt sich von den übrigen Produkten durch präparative Dünnschichtchromatographie (Petroläther/Benzol/Aceton 90:10:2) abtrennen.-

Aus einem Reaktionsgemisch, das man durch Erhitzen von 3a in Methanol/Trifluoressigsäure erhalten hatte (s.oben unter e)) und das mehrere Wochen im Kühlschrank stand, konnte ein weiteres, nicht völlig identifiziertes Additionsprodukt isoliert werden: gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 240-242°.

$C_{46}H_{57}O_4$ (674.9) MS: $M^{\oplus}$ 674; 426

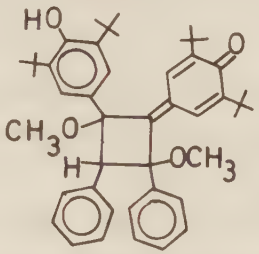
IR: OH 3580, CH 2930, C=O 1615

NMR: 8.83 (s,9); 8.69 (s,18); 8.59 (s,9); 6.72 (s,3); 6.44 (s,
5.40 (s,1); 5.10 (s,1); 4.88 (s,1); 3.15-3.67 (m,12); 1.8
(s,1)

Analyse: Ber. C 81.86 H 8.66

Gef. C 82.04 H 8.84

Vielleicht kann dieser Verbindung die Struktur des unsymmetrischen Bis-adduktes 91 zugeschrieben werden.



91

7. Heterocyclische Derivate von 3a und 3b

2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-3.4-diphenyl-furan 46

4.0 g 3a werden in 100 ml Methanol und einigen Tropfen konz. Trifluoressigsäure 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt nach Zugabe von etwas Petroläther das farblose Furan 46 aus, das sich an der Luft rasch violett verfärbt. Zur Reinigung wird aus Benzol in Petroläther umgefällt. 46 kann auch durch katalytische Hydrierung von 49 an Pt zurückgewonnen werden.

Ausbeute: 1.4 g (34 % d.Th.) Fp. 265° (Substanz wird dabei dunkelviolett)

$C_{44}H_{52}O_3$ (628.9) MS: $M^{\oplus}$ 628

IR: OH 3600

NMR: 8.73 (s, 36); 5.0 (s,2); 2.88 (s,10); 2.78 (s,4)

b) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-diphenyl-dihydrofuran 49

1.0 g (1.6 mMol) Furan 46 werden in 100 ml Benzol gelöst und 30 Min. mit 100 ml wässriger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung [5 g $K_3Fe(CN)_6$ und 3.3 g KOH] gerührt. Nach Trennung der Phasen wäscht man die violette Lösung mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Mit Petroläther kristallisiert 49 in langen grüngoldenen Nadeln aus.

Ausbeute: 0.6 g (60 % d.Th.); Fp. 296-300°

$C_{44}H_{50}O_3$ (626.8) MS: $M^{\oplus}$ 626; M^++2 628; hochauflösendes MS: Ber. 626.376 Gef. 626.370

IR: CH 2950, C=C 1590

^{1}H-NMR: 8.70 (s,18); 9.14 (s,18); 2.69-2.78 (m,10); 2.81 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 4)

^{13}C-NMR: 29.2 29.6 35.4 35.8 117.4 125.7 126.0 128.9 129.4 131.4 142.8 147.9 149.4 157.4 185.5

UV: log ε_{300}=5.33; log ε_{332}=5.48; log ε_{545}=5.95; log ε_{577}=5.97

Analyse: Ber. C 84.30 H 8.04
Gef. C 84.19 H 8.14

Die gleiche Verbindung 49 erhält man auch, wenn man 2.0 g Chinol 13a mit konz. Trifluoressigsäure übergießt, die überschüssige Säure abdampft und den Rückstand in Methanol aufnimmt.

Ausbeute: 150 mg (5 % d.Th.)

c) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-bis-(p-bromphenyl)-dihydrofuran 49a

erhält man wie unter 7a) beschrieben, wenn man 0.1 g 3b in Methanol mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure 1 Stde. am

Rückfluß kocht. Man rührt noch einen Tag bei Zimmertemperatur und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand, in etwas Benzol gelöst, wird sofort mit wässriger $K_3Fe(CN)_6$/KOH-Lösung oxidiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein violettes Pulver.

Ausbeute: 0.02 g (19 % d.Th.); Fp. 308-310°

$C_{44}H_{48}Br_2O_3$ (784.7) MS: $M^{\oplus}$ 782 (schwach)/786; $M^{\oplus}$+2 784/788

IR: CH 2950, C=O 1590

NMR: 8.99 (s,18); 8.60 (s,18); 2.70 (AB, 4); 2.66 (AA'BB', 8)

UV: log ε_{305}=5.30; log ε_{332}=5.35; log ε_{575}=5.77

d) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-diphenylthiolen-(3) 56

1.) In eine siedende Lösung von 1.0 g (1.6 mMol) 3a in 200 ml Benzol, versehen mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure, wird unter Stickstoff 1 Stde. lang H_2S geleitet. Anschließend wird diese benzolische Lösung mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung oxidiert. Nach Trennung der Phasen und Einengen der Lösung wird 56 mittels Säulenchromatographie isoliert (Kieselgel, Petroläther mit steigenden Mengen Benzol).

Ausbeute: 0.1 g (10 % d.Th.); Fp. 278-280° (rotgoldene Kristalle aus Petroläther)

$C_{44}H_{50}O_2S$ (642.95) MS: $M^{\oplus}$ 642; $M^{\oplus}$+2 644

IR: CH 2920, C=O 1580

^{1}H-NMR: 9.13 (s,18); 8.60 (s,18); 2.85 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 4); 2.66-2.98 (m,10)

^{13}C-NMR: 29.0 29.7 35.0 35.9 126.8 128.4 128.8 129.4 136.3 146.6 148.8 149.8 150.9 186.0

UV: log ε_{198}=4.27; log ε_{340}=429; log ε_{358}=4.37; log ε_{568}=5.11

Analyse: Ber. C 82.19 H 7.84 S 4.99

Gef. C 81.99 H 7.72 S 4.76

2.) 6.1 g (10 mMol) 3a und 1.4 g Schwefel (0.04 g-Atom) werden 10 Min. lang auf 180° erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 300 ml Benzol aufgenommen, von Ungelöstem abfiltriert und mit einer Lösung aus 30 g $K_3Fe(CN)_6$ und 20 g KOH in 300 ml H_2O 30 Min. lang gerührt. Nach Trennung der Phasen und Einenger der benzolischen Lösung wird die Verbindung 56 säulenchromatographisch abgetrennt (Kieselgel, Petroläther mit steigenden Mengen Benzol).

Ausbeute: 200 mg (3 % d.Th.)

Unter den gleichen Bedingungen ergeben auch Phenol 14a und Schwefel die Verbindung 56 (10 % Ausbeute).

3.) 1.17 g (3 mMol) 2.5-Dibrom-3.4-diphenylthiophen 74 werden mit 1.38 g (6 mMol) 2.6-Di-tert.-butylchinonazid 73 in 100 ml trans-Dekalin bei 130° drei Stdn.unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach der Oxidation mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung ergibt die präparative Dünnschichtchromatographie (Fließmittel: Petroläther/Benzol/Aceton 90:10:5) das Thiolen 56, das massenspektroskopisch identifiziert wird ($M^{\oplus}$ 642, starker $M^{\oplus}$+2-Peak).

Ausbeute: 0.5 % d.Th.

4.) 0.39 g (1 mMol) 74 werden mit 0.46 g (2 mMol) 73 sorgfältig durchmischt und unter Stickstoff in einem 130° heißen Ölbad erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgt heftige Gasentwicklung (braune Dämpfe). Das Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. bei einer Temperatur von 150° belassen. Nach Oxidation mit $K_3Fe(CN)_6$/KOH kann das Thiolen 56 dünnschichtchromatographisch identifiziert werden.

e) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-diphenylselenolen-(3) 65

wird analog zu 56 aus 3a und elementarem Selen dargestellt.
Ausbeute: 100 mg (9 % d.Th.) Fp. 286-290° (rotgoldene Kristalle aus Petroläther)
$C_{44}H_{50}O_2Se$ (689.9) MS: $M^{\oplus}$ 690
IR: CH 2910, C=C 1580
^{1}H-NMR: 9.16 (s, 18); 9.62 (s,18); 3.12 (AB, J_{AB}=2.5 Hz, 4); 2.78-2.90 (m, 10)
^{13}C-NMR: 29.2 29.8 35.2 35.9 126.9 128.2 128.7 129.6 131.1 132.0 137.9 146.3 150.1 152.2 185.9
UV: log ε_{360}=4.11; log ε_{587}=4.95
Analyse: Ber. C 76.61 H 7.31
Gef. C 76.43 H 7.38

f) 1-Phenyl-2.5-bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-diphenyl-phospholenoxid 69

Man erhitzt 2.0 g (3.3 mMol) 3a in ca. 10 ml Dichlorphenylphosphin 15 Min. am Rückfluß und schüttelt das abgekühlte, in 200 ml Benzol aufgenommene Reaktionsgemisch ca. 15 Min. mit einer Lösung aus 10.0 g $K_3Fe(CN)_6$ und 6.6 g KOH in 200 ml Wasser. Nach Trennung der Phasen und Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird an Kieselgel chromatographiert (Petroläther/Benzol/Aceton 90:10:5).
Ausbeute: 400 mg (17 % d.Th.); Fp. 321-324° (orangefarbene Nadeln aus Petroläther/Benzol)
$C_{50}H_{55}O_3P$ (734.97) MS: $M^{\oplus}$ 734
IR: CH 2950, C=O 1605, P=O 1198

^{1}H-NMR: 9.18 (s,18); 8.80 (s,18); 3.33 (Hochfeldteil eines AB-Systems, 2); 2.74-2.97 (m, 10); 2.18-2.49 (m,5)

^{13}C-NMR: 29.1 29.6 35.3 36.0 110.0 127.2 128.0 128.3 128.8 129.1 129.6 129.8 130.5 130.8 131.6 132.4 132.6 134.0 136.1 136.7 136.8 137.5 142.8 149.6 150.0 151.7 153.1 185.8

UV: log ε_{290}=4.36; log ε_{345}=4.18; log ε_{438}=4.54; log ε_{465}=4.84; log ε_{500}=4.95

Analyse: Ber. C 81.71 H 7.54

Gef. C 81.99 H 7.66

g) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-3.4-diphenylpyrrol 52

1.0 g (1.6 mMol) 3a werden in 10 ml Mesidin 1 Stde. unter Stickstoff am Rückfluß (240°) gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschließend sofort an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Petroläther 1:1). Die Verbindung 52 wird als erste eluiert; sie ist farblos, färbt sich an der Luft blaugrün und fluoresziert unter dem UV-Licht.

Ausbeute: 300 mg (25 % d.Th.); Fp. 238-240°

$C_{53}H_{63}NO_2$ (746.1) MS: $M^{\oplus}$ 745

IR: OH 3580, CH 2940, Pyrrol 1430/1480

^{1}H-NMR: 8.90 (s, 36); 8.18 (s, 6); 7.79 (s, 3); 3.43 (s,4); 3.27 (s,2); 2.96 (s,10)

52 entsteht auch quantitativ durch katalytische Hydrierung von 53 (Äthanol, Pt).

h) 2.5-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-3.4-diphenyl-dihydropyrrol 53

erhält man aus 200 mg 52 durch Oxidation mit wässriger alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung.

Ausbeute: 150 mg (75 % d.Th.); Fp. 252-255° (rotgoldene Kristalle aus Petroläther)

$C_{53}H_{61}NO_2$ (744.1) MS: $M^{\oplus}$ 743; hochauflösendes MS:
Ber. 743.4702 Gef. 743.4700

IR: CH 2900, C=C 1580

^{1}H-NMR: 9.09 (s, 36); 7.83 (s,6); 7.63 (s,3); 3.23 (sehr breit, s,4); 2.77-2.80 (m, 12)

^{13}C-NMR: 18.3 21.0 29.3 35.4 119.5 124.8 127.8 128.5 130.2 130.9 134.8 136.3 140.1 141.5 145.0 146.2 147.0 184.8

UV: log ε_{310}=4.06; log ε_{345}=4.11; log ε_{648}=4.82

Analyse: Ber. C 85.56 H 8.26 N 1.88
Gef. C 85.37 H 8.13 N 2.02

) 2-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-(p-bromphenyl)-5-(p-bromphenyläthinyl)-7-tert.-butyl-benzofuran 79

erhält man, indem man 0.5 g 3b 30 Min. in 50 ml CH_3OH mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure am Rückfluß kocht. Offenbar entsteht bei dieser Reaktion, abhängig von der Säurekonzentration, entweder 79 oder 49a (S.94). Ersteres fällt als in Methanol schlecht lösliches farbloses Pulver aus.

Ausbeute: 200 mg (37% d.Th.); Fp. 280-283° (aus Petroläther)

$C_{40}H_{40}Br_2O_2$ (712.6) MS: $M^{\oplus}$ 710/714

IR: OH 3580, CH 2930, C≡C 2200, C-Br 1010, C-O-C 1080

NMR: 8.53 (s,18); 8.40 (s,9); 4.67 (s,1); 2.47-2.74 (m,12)

Analyse: Ber. C 67.42 H 5.66 Br 22.43
Gef. C 67.27 H 5.60 Br 22.03

8. Allenäther 85a

5.1 g (19 mMol) Phenol 14f werden in 300 ml Benzol gelöst und

mit 300 ml $K_3Fe(CN)_6$-Lösung (30 g $K_3Fe(CN)_6$ und 20 g KOH) 30 Min. lang bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Trennung der Phasen wäscht man die orangegelbe Lösung mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Lösungsmittels digeriert man den öligen Rückstand mit Petroläther; dabei kristallisiert das Dimerisierungsprodukt in gelben Kristallen aus.

Ausbeute: 1.0 g (20 % d.Th.); Fp. 135-137° Zers.

$C_{38}H_{54}O_2$ (542.8) MS: $M^{\oplus}$ 542; $M^{\oplus}$-272

IR: CH 2950, C≡C 2220, =C= 1910, C=O 1610

^{1}H-NMR: 9.1-8.3 (m,10); 8.78 (s,18); 8.55 (s,18); 7.32-7.88 (m,4); 3.46 (s,2); 2.80 (s,2)

^{13}C-NMR: 13.6 13.9 19.2 21.4 22.2 29.3 31.9 34.6 35.1 35.8 81.0 88.9 115.3 119.9 128.2 129.1 129.7 130.0 142.8 148.2 185.2 211.4

UV: log ε_{213}=4.50; log ε_{254}=4.35; log ε_{302}=4.21

Analyse: Ber. C 84.08 H 10.03

Gef. C 84.31 H 9.97

9. Sonstiges

a) 3.4-Diphenylthiophen 76

erhält man nach Backer et al.[62] über folgende Stufen:

1.) 200 g (1.37 Mol) Thiodiessigsäure werden mit 320 ml absol. Äthanol und 14.4 ml konz. H_2SO_4 nach Vorschrift[62] zum Thiodiessigsäureäthylester umgesetzt.

Ausbeute: 183.4 g (67 % d.Th.)

2.) 42.0 g (0.2 Mol) Benzil, 41.2 g Thiodiessigsäureäthylester und 16.0 g (0.7 g-Atom) Natrium werden in 250 ml absol.Methanol

3 Tage bei Zimmertemperatur gerührt und vorschriftsmäßig aufgearbeitet.

Ausbeute an 3.4-Diphenylthiophen-carbonsäure-(2.5): 43.4 g (67 % d.Th.)

3.) 32.4 g (100 mMol) 3.4-Diphenylthiophencarbonsäure-(2.5) werden nach Vorschrift bei 350° zu 76 decarboxyliert.

Ausbeute: 11.5 g (49 % d.Th.); Fp. 109-110°

^{1}H-NMR: 2.77 (s,10); 2.70 (s,2)

) 2.5-Dibrom-3.4-diphenylthiophen 74

wird analog zu einer Vorschrift von W. Steinkopf[63] dargestellt. Dazu werden 1.2 g (5 mMol) 3.4-Diphenylthiophen 76 und 1.6 g (10 mMol) Brom in 100 ml Wasser bei Zimmertemperatur zwei Tage lang gerührt. Dabei entfärbt sich das Bromwasser. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit $NaHCO_3$ entsäuert, mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert 74 aus Petroläther in farblosen Kristallen aus.

Ausbeute: 1.1 g (65 % d.Th.); Fp. 146-148°

$C_{16}H_{10}Br_2S$ (394.1) MS: $M^{\oplus}$ 392/396

^{1}H-NMR: 2.73-3.08 (m)

Analyse:					
	Ber.	C 48.76	H 2.55	Br 40.55	S 8.13
	Gef.	C 49.05	H 2.61	Br 40.79	S 8.37

) 1.4-Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadienyliden)-2.3-diphenylbutan 21

wird nach H.D.Becker[22] ausgehend von 9.36 g (40 mMol) 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaldehyd, 35 g (270 mMol) Benzylchlorid und 7.0 g (0.29 g-Atom) Magnesium dargestellt.

Das entstehende α-(3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-β-phenyläthanol spaltet unter der Einwirkung von $KHSO_4$ Wasser ab und ergibt das Phenol 19.

Ausbeute: 4.7 g (38 % d.Th., bezogen auf den Benzaldehyd)

1.0 g (3 mMol) Phenol 19 wird in 100 ml Benzol gelöst und unter Stickstoff zu einer Lösung aus 5.0 g $K_3Fe(CN)_6$ und 3.0 g KOH in 100 ml Wasser getropft. Die Mischung wird 15 Min. lang gerührt, dann werden die Phasen getrennt; die organische Phase wird gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von etwas Petroläther erhält man 21 in gelben Kristallen.

Ausbeute: 0.7 g (70 % d.Th.); Fp. 205-209°

d) Isomerisierungsversuche nach Braun et al.[19]

1.) 0.5 g (0.8 mMol) 21 und 1.0 g neutrales Aluminiumoxid werden in 15 ml Petroläther unter Stickstoff auf 70-80° erhitzt und 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Dabei wird die Lösung orangefarben. Das Gemisch wird an Kieselgel mit Petroläther/Essigsäureäthylester (1:1) chromatographiert und ergibt 0.1 g einer roten Verbindung, deren Struktur nicht aufgeklärt wurde.

2.) 0.5 g (0.8 mMol) 21 werden bei Zimmertemperatur auf eine Al_2O_3-Säule gegeben und mit Petroläther/Essigsäureäthylester 1:1 eluiert. Man erhält eine rote Substanz, die aus Chloroform in Methanol umgefällt wird und mit der Verbindung aus dem 1. Versuch identisch ist.

Ausbeute: 0.2 g (40 % d.Th.); Fp. 249-253°

IR: CH 2940, C=O 1600; MS: höchster Peak 614

NMR: 9.15 (s); 8.81 (s); 3.51 (AB); 3.38 (s); 2.70-2.45 (m)

) Bis-(benzonitril)-palladiumchlorid 71

wird nach Kharasch et al.[61] aus 2.0 g Palladium-(II)-chlorid und 30 ml Benzonitril dargestellt.

Ausbeute: 3.2 g (69 % d.Th.)

) Versuch zur Darstellung des Komplexes 72

Nach einer Vorschrift von Blomquist et al.[60] wird folgendermaßen verfahren: 1.9 g (5 mMol) 71 werden in 20 ml Chloroform aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 3.1 g (10 mMol) Phenol 14a in 90 ml Äthanol getropft. Man rührt 6 Stdn. lang: die Lösung färbt sich rot und eine dunkelrote, feinkristalline Substanz fällt aus.

Ausbeute: 3.0 g; Zers. oberhalb 180°

IR: OH 3600, CH 2970, C≡C 2320

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man 1.0 g (1.6 mMol) 3a und 0.6 g (1.6 mMol) 71 in 100 ml Benzol 12 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach 2-tägigem Stehen der Reaktionsmischung fällt die in Benzol schwer lösliche Verbindung aus.

Ausbeute: 0.3 g

^{1}H-NMR: 8.63 (s, breit); 3.87 (s, breit); 2.33 (s, sehr breit)

) p-Bromphenylacetylen

Zuerst wird p-Bromacetophenon aus 196 g (1.24 Mol) Brombenzol, 102 g (1 Mol) Acetanhydrid und 375 g $AlCl_3$ in CS_2 dargestellt[79]. Ausbeute: 152.5 g (62 % d.Th.). Dieses wird nach Duffraise et al.[78] mit PCl_5 zum 1-(p-Bromphenyl)-1.1-dichloräthan umgesetzt. Ausbeute: 135.7 g (70 % d.Th.).

Die Dehydrohalogenierung wird folgendermaßen durchgeführt[80]:

Zu einer Lösung aus 63.0 g (1.62 g-Atom) Kalium in 1.62 l n-Butanol werden langsam 150.7 g (0.5 Mol) 1-(p-Bromphenyl)-1,1-dichloräthan in 800 ml absol. THF getropft und 4 Stdn. bei -6° gerührt. Dann gießt man die Lösung in ca. 2 l Wasser, säuert mit verd. H_2SO_4 an, trennt die Phasen, äthert aus, wäscht die organische Phase und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Äthanol digeriert.

Ausbeute: 80.0 g (71 % d.Th.) Fp. 63-64° (aus Äthanol)

10. IR-Spektren

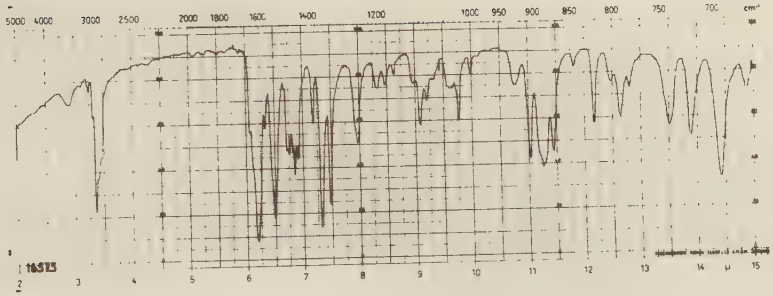


Abb. 3: IR-Spektrum des Dichinocyclobutens 3a

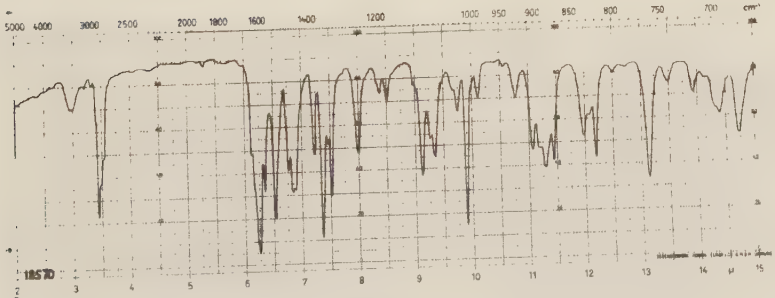


Abb. 4: IR-Spektrum des Dichinocyclobutens 3b

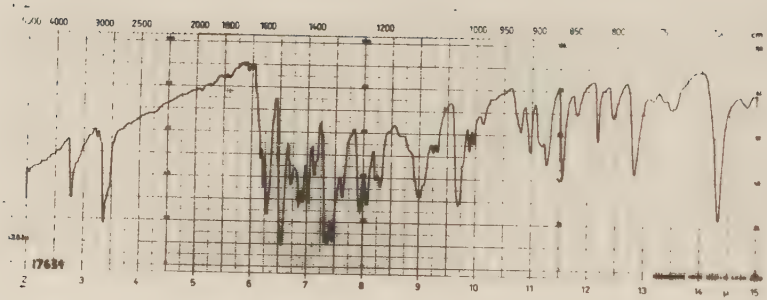


Abb. 5: IR-Spektrum des Monochinocyclobutens 28

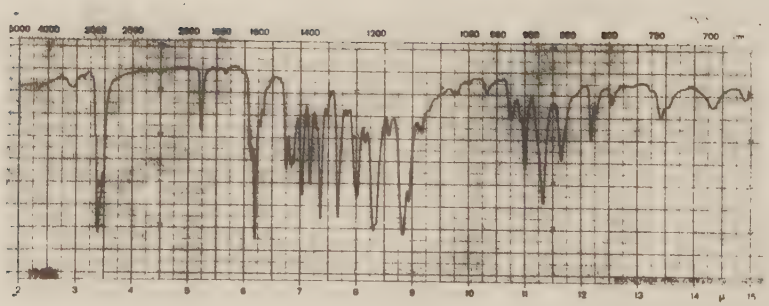


Abb. 6: IR-Spektrum des Allenäthers 85a

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1 A.T. Blomquist und Y.C. Meinwaldt, J. Amer.Chem.Soc. 81, 667 (1959)

2 A.T. Blomquist und E.A. LaLancette, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1387 (1961)

3 a) A. Treibs und K. Jakob, Angew.Chem. 77, 680 (1965)
b) A. Treibs und K. Jakob, Liebigs Ann.Chem. 712, 123 (1968)

4 S. Koster und R. West, Chem.Comm. 1971, 1380

5 F. Toda und Y. Takehira, Bull.Chem.Soc.Jap. 45, 1816 (1972)

6 S.L. Manatt und J.D.Roberts, J.Org.Chem. 24, 1336 (1959)

7 S. Hauff und A. Rieker, Tetrahedron Letters 1972, 1451

8 W.D. Huntsman und H.J. Wristers, J.Amer.Chem.Soc. 89, 342 (1967)

9 R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969)

10 H. Hopf und F.Th. Lenich, Chem.Ber. 106, 3461 (1973)

11 L. Skattebøl und S. Solomon, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4506 (965)

12 K. Kleveland und L. Skattebøl, Chem.Comm. 1973, 432

13 S. Hauff, P. Krauß und A. Rieker, Chem.Ber. 105, 1446 (1972)

14 G.B. Savitsky und K. Namikawa, J.Phys.Chem. 68, 1956 (1964)

15 A.J. Jones, P.J. Garratt und K.P.C.Vollhardt, Angew. Chem. 85, 260 (1973)

16 a) J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1972, S. 71

b) a.a.O. S. 197

17 J. Prestien und H. Günther, Angew.Chem. 86, 278 (1974)

18 G.C. Levy, Acc.Chem.Res. 6, 161 (1973)

19 D. Braun und B. Meier, Angew.Chem. 83, 617 (1971)

20 E. Müller, H.D. Spanagel und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 681, 141 (1965)

21 C.D.Cook und B.E. Norcross, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3797 (1956)

22 H.D.Becker, J.Org.Chem. 34, 1211 (1969)

23 J.E. Anderson und H. Pearson, J.C.S. Perkin II 1973, 960

24 R.V. Lloyd und D.E. Wood, J.Amer.Chem.Soc. 96, 659 (1974)

25 E. Müller, A. Rieker, R. Mayer und K. Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 53 (1961)

26 A.E. Lodder, H.M. Buck und L.J. Oosterhoff, Rec.Trav. Chim.Pays-Bas 89, 1229 (1970)

27 W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Dr.Dietrich Steinkopff-Verlag Darmstadt, 4. Aufl. 1969

28 H.H.Freedman und A.M. Frantz, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4165 (1962)

29 N.L. Bauld, F.R. Farr und C.E.Hudson, J.Amer.Chem.Soc. 96, 5634 (1974)

30 R.D. Rieke und W.E. Rich, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7349 (1970)

31 I.B. Goldberg, Org.Mag.Res. 5, 29 (1973)

32 G.M. Coppinger, J.Amer.Chem.Soc. 79, 501 (1957)

33 H.J. Lindner und B.v.Groß, Chem.Ber. 107, 598 (1974)

34 A. Skancke, Acta.Chem.Scand. 27, 3414 (1973)

35 P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5888 (1971)

36 R. Breslow, Chem.Eng.News 43, 90 (1965)

37 M.J.S. Dewar, M.C. Cohn und N. Trinajstić, J.Amer. Chem.Soc. 93, 3437 (1971)

38 B.A. Hess und L.J. Schaad, Tetrahedron Letters 1972, 5113

39 R. Breslow, R. Grubbs und S. Murahashi, J.Amer.Chem. Soc. 92, 4139 (1970)

40 S. Hauff, Diplomarbeit Tübingen 1971

41 B. Föhlisch, Tetrahedron Letters 1969, 3009

42 J. Ficini, M. Claeys und J.D. Depezay, Tetrahedron Letters 1973, 3357

43 F. Friguelli, S. Gronowitz, A.B. Hörnfeldt, T.Johnson und A. Taticchi, Acta.Chem.Scand. B 28, 175 (1974)

44 H.O. Kalinowski, Dissertation Tübingen 1973

45 S. Berger und A. Rieker, Org.Mag.Res. 6, 78 (1974)

46 A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron 24, 5133 (1968)

47 A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967)

48 A.P. Downing, W.D. Ollis und I.O. Sutherland, J.Chem. Soc. B 1969, 111

49 P.C. Lauterbur, J.Chem.Phys. 38, 1415 (1963)

50 M. Sauerbier, Chemiker-Zeitung 96, 531 (1972)

51 I.G. Plekhanova, G.A. Nikiforov, V.V. Ershov und E.P. Zakharov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1973, 846; C.I.D. 1973, 33-180

52 S.M. King, C.R. Baver und R.E.Lutz, J.Amer.Chem.Soc. 73, 2253 (1951)

53 D.H. Williams und I. Fleming, Spektr. Methoden in der org. Chem., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Aufl. 1971, S. 39

54 L.I. Smith und H.H. Höhn, J.Amer.Chem.Soc. 63, 1184 (1941)

55 V. Meyer und T. Sandmeyer, Chem.Ber. 16, 2176 (1883)

56 C.G. Krespan, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3434 (1961)

57 C.G. Krespan und B.C. McKusick, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3438 (1961)

58 G. Märkl und R. Potthast, Angew.Chem. 79, 58 (1967)

59 J.J. Breen, S.I. Featherman, L.D. Quin und R.C. Stocks, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 657

60 A.T. Blomquist und P.M. Maithis, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2329 (1962)

61 M.S. Kharasch, R.C. Seyler und F.R.Mayo, J.Amer.Chem. Soc. 60, 882 (1938)

62 H.J.Backer und W. Stevens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 59, 423 (1940)

63 W. Steinkopf, H.Jacob und H. Penz, Liebigs Ann.Chem. 612, 136 (1934)

64 F. Johnson und W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, John Wiley & Sons, London, Sydney, Toronto 1972, Spektrum Nr. 44

65 H.J. Hedinger, Infrarotspektroskopie. Grundlagen, Anwendungen, Interpretationen. Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1971

66 A. Rieker, Tetrahedron Letters 1969, 2611

67 A. Rieker und S. Berger, Org.Mag.Res. 4, 857 (1972)

68a G.A. Olah, R.J. Spear, P.W. Westerman und J.M. Denis, J.Amer.Chem.Soc. 96, 5855 (1974)

68b H. Hauptmann, Tetrahedron Letters 1974, 3589

69 G. Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974)

70 H. Kimling und A. Krebs, Angew.Chem. 84, 952 (1972)

71 J. Heiss, K.P. Zeller und A. Rieker, Org.Mass.Spectr. 2, 1325 (1969)

72 G. Maier und A. Alzérreca, Angew.Chem. 85, 1056 (1973)

73 W. Ried und E. Suarez-Rivero, Chem.Ber. 96, 1475 (1963)

74 W. Ried und H.J. Schmidt, Chem.Ber. 90, 2553 (1957)

75 H.G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969, S. 180

76 Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, S. 481

77 C.D. Cook, N.G. Nash und H.R. Flanagan, J.Amer.Chem. Soc. 77, 1783 (1955)

78 C. Duffraise und A. Dequisnes, Bull.Soc.Chim.France 49, 1880 (1931)

79 Org. Synthesis, Coll. Vol. I, 103 (1932)

80 D. Streichfuß, Diplomarbeit Tübingen 1968

LEBENSLAUF

Ich wurde am 8. Juli 1942 als drittes Kind des Städt. Angestellten Emil Hauff und seiner Ehefrau Gertrud geb. Preuß in Stuttgart geboren.
Von 1948 - 1952 besuchte ich die Volksschule, anschließend bis 1958 die Mittelschule in Stuttgart-Ostheim.
Es folgte eine 5-jährige Tätigkeit als Büroangestellte.
Ab Oktober 1960 besuchte ich das Abendgymnasium in Stuttgart.
Nach dem Abitur 1964 begann ich mit dem Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen. 1968 legte ich die Diplomvorprüfung und im Oktober 1970 die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab.
Nach Beendigung der Diplomarbeit im September 1971 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. A. Rieker mit der vorliegenden Dissertation.
Vom gleichen Zeitpunkt an war ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:
D. Babel, E. Bayer, W. Bayh, W. Braun, W. Bues, W.v.Engelhardt, M. Hanack, S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer, F.F. Seelig, H. Stegmann, E. Stumpp, H. Suhr.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42